

Strukturuntersuchungen an bleifreien Ferroelektrika mittels TEM

Structural investigations on lead-free ferroelectrics via TEM

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

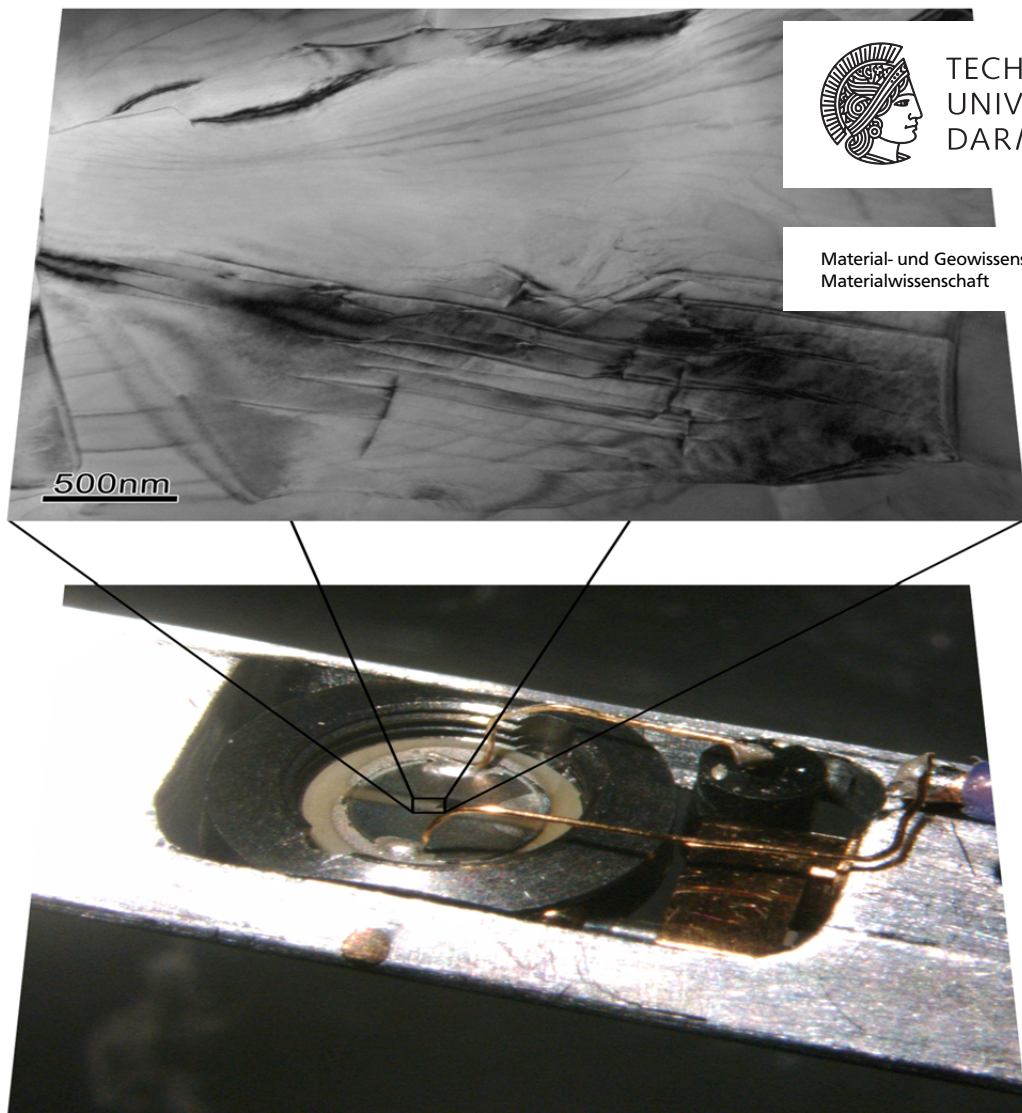
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Jens Kling aus Offenbach am Main

Dezember 2011 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Material- und Geowissenschaften
Materialwissenschaft



Strukturuntersuchungen an bleifreien Ferroelektrika mittels TEM
Structural investigations on lead-free ferroelectrics via TEM

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Jens Kling aus Offenbach am Main

Referenten: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Joachim Kleebe
Prof. Dr.-Ing. Hartmut Fueß

Tag der Einreichung: 24.10.2011

Tag der Prüfung: 5.12.2011

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-28393

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2839>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 13. Dezember 2011

(Jens Kling)



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Zuerst gilt mein Dank Herrn Hans-Joachim Kleebe und Herrn Hartmut Fueß, die es mir ermöglicht haben, im Rahmen des Projekts B3 des SFB595 diese Arbeit anzufertigen und mich während dieser Zeit betreut haben.

Herrn Roland Schierholz und Frau Ljubomira Schmitt danke ich für die sehr angenehme Büroatmosphäre und hilfreiche Diskussionen rund ums TEM. Zusammen mit Herrn Manuel Hinterstein danke ich ihnen weiterhin für anregende Diskussionen zu bleifreien Ferroelektrika und Ferroelektrika allgemein.

Ein großer Dank geht an Herrn Ralf Theissmann, der mich in die Geheimnisse des TEMs eingeführt hat und ohne den mein Interesse wohl nicht geweckt worden wäre.

Bei Herrn Mathis Müller, Herrn Lars Riekehr und Herrn Ruben Precht bedanke ich mich für die Präparation einiger TEM-Proben. Herrn Stefan Lauterbach danke ich für die Hilfe bei technischen Problemen am TEM.

Frau Ulrike Kunz danke ich für die Unterstützung in der Probenpräparation.

Ein großes Dankeschön geht an Herrn Michael Weber, der mich beim Aufbau der *in situ* E-Feld-Ansteuerung unterstützt hat und uns bei jedem elektronischen Problem in der Probenpräparation oder am TEM helfend zur Seite stand.

Herrn Gerhard Mieke möchte ich nicht nur für die Einführung in sein Programm PIEP, sondern auch für die kompetente Hilfe bei allen möglichen Fragen rund ums TEM danken.

Herrn Xiaoli Tan und seiner gesamten Arbeitsgruppe danke ich vielmals für die Unterstützung bei meinem sehr erfolgreichen Gastaufenthalt an der Iowa State University. Insbesondere bedanke ich mich bei Joshua Frederick für die Polarisationshysteresemessungen während dieser Zeit.

Für die zur Verfügung gestellten bleifreien Proben, sowie für die Diskussionen zu bleifreien Ferroelektrika, bedanke ich mich bei Herrn Wook Jo.

Bei Frau Julia Glaum, Frau Silke Schaab und Herrn Robert Dittmer bedanke ich mich für Polarisations- und Dehnungshysteresemessungen und dielektrische Messungen.

Ein herzlicher Dank an Frau Silke Hayn und Frau Melanie Gröting für die zur Verfügung gestellten DFT-Strukturen und die gute Zusammenarbeit im Bereich der Kationenordnung.

Frau Susanne Zils und Frau Kirsten Lieke danke ich für die ESEM-Untersuchungen.

Ich bedanke mich bei den gesamten Arbeitsgruppen Strukturforschung und Erneuerbare Energien, sowie Geomaterialwissenschaft für eine sehr angenehme Arbeitsatmosphäre während meiner gesamten Zeit. Die gemeinsamen Grill- oder DVD-Abende werden mir fehlen.

Meiner Familie danke ich für die Möglichkeit mein Studium zu absolvieren und für ihre Unterstützung, nicht nur während der Doktorarbeit, sondern in allen Lebenslagen.

Ein zusätzlicher Dank geht an meine Freundin Kirsten, die mich in den letzten Jahren moralisch unterstützt hat und mir bei kleinen Motivationstiefs immer wieder neue Kraft geben konnte.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Literaturübersicht	3
2.1 Begriffserklärungen	4
2.1.1 Perowskit	4
2.1.2 Sauerstoffoktaederverkippung	5
2.1.3 Domänen	12
2.1.4 Morphotrope Phasengrenze	14
2.1.5 Ferroelektrikum, Antiferroelektrikum, Relaxor	16
2.2 Bleifreie Piezokeramiken	22
2.2.1 Bleifreie Systeme allgemein	22
2.2.2 BaTiO ₃	22
2.2.3 K _x Na _{1-x} NbO ₃ -basierte Systeme	23
2.2.4 Bi-basierte Systeme	24
2.3 <i>In situ</i> Transmissionselektronenmikroskopie unter elektrischem Feld . . .	35
3 Experimentelle Grundlagen und Durchführung	39
3.1 Probensynthese und -präparation	40
3.2 Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie	40
3.2.1 Hellfeld und Dunkelfeld	41
3.2.2 Feinbereichselektronenbeugung	42
3.2.3 Konvergente Elektronenbeugung	43
3.2.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	43
3.3 Simulation hochauflösender TEM-Aufnahmen	44
3.4 <i>In situ</i> Transmissionselektronenmikroskopie unter elektrischem Feld . . .	49
3.5 Angewandte Mikroskopie	51
4 Ergebnisse	53
4.1 Morphologie und Struktur bleifreier Piezokeramiken	54
4.1.1 Korngröße	54
4.1.2 Fremdphase	59
4.1.3 Sauerstoffoktaederverkippung	63
4.1.4 Übersicht bleifreie Piezoelektrika	70

4.2	Kationenordnung in bleifreien Piezokeramiken	90
4.2.1	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$	90
4.2.2	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$	102
4.3	Temperaturabhängige Strukturuntersuchungen	104
4.3.1	0,94BNT-0,05BT-0,01KNN	104
4.3.2	0,92BNT-0,06BT-0,02KNN	113
4.3.3	0,90BNT-0,07BT-0,03KNN	117
4.3.4	Diskussion temperaturabhängige Untersuchungen	126
4.4	Feldabhängige Strukturuntersuchungen	134
4.4.1	0,91BNT-0,06BT-0,03KNN	134
4.4.2	0,92BNT-0,06BT-0,02KNN	144
4.4.3	Diskussion feldabhängiger Untersuchungen	146
5	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	151
5.1	Kationenordnung in BNT-BT	151
5.2	Strukturuntersuchungen an BNT-BT-KNN	154
	Literaturverzeichnis	161
A	Anhang	173
A.1	LabVIEW Programmierung	173
A.2	Simulierte Beugungsbilder	179
A.3	HRTEM-Simulationen	182
B	Lebenslauf	189
C	Veröffentlichungen	191

Abbildungsverzeichnis

2.1	Perowskitzelle	5
2.2	Schematisches Diagramm Oktaederverkippung	6
2.3	Vergleich zweier Kippsysteme	6
2.4	Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Kippsysteme	8
2.5	Gegenphasige Kippsysteme	10
2.6	90°-Domänenkonfigurationen	14
2.7	$P(E)$ und $S(E)$ eines ferroelektrischen Materials	18
2.8	Kationenauslenkung antiferroelektrisch	19
2.9	$P(E)$ und $S(E)$ eines antiferroelektrischen Materials	19
2.10	Temperaturabhängig dielektrische Permittivität von Relaxoren	21
2.11	Mikrostrukturentwicklung Relaxor	21
2.12	Orientierungsvarianten tetragonale Zelle	26
2.13	Phasendiagramm BNT–BT nach Takenaka	28
2.14	Phasendiagramm BNT–BT nach Ma	30
2.15	Zusammensetzungsdiagramm BNT–BT–KNN nach Zhang	31
2.16	Vergleich $P(E)$ BNT–BT–KNN Gruppe I und II	32
2.17	Vergleich $S(E)$ BNT–BT–KNN Gruppe I und II	32
2.18	Neutronenbeugungsdiagramme 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN mit und ohne Feld	34
3.1	Nomenklatur und Besetzungen der DFT-Strukturen	45
3.2	Linsentransferfunktion	47
3.3	Multislice-Methode	49
3.4	Halter mit Geometrie I	50
3.5	Halter mit Geometrie II	51
4.1	Zusammensetzungsdiagramm BNT–BT–KNN	54
4.2	SE-Bilder der einzelnen Zusammensetzungen	57
4.3	EDX-Vergleich 90–7–3	58
4.4	SE-Bilder Fremdphase	59
4.5	Vergleich SE- und BSE-Bild Fremdphase	60
4.6	EDX-Mapping	61
4.7	EDX-Quantifizierung	62
4.8	Korn in Zusammensetzung 91–7–2	64
4.9	Röntgenpulverbeugungsdiagramm 90–7–3	65
4.10	Kippserie 92–6–2	66
4.11	Neutronen-Pulverbeugungsdiagramm 90–7–3	67
4.12	Dunkelfeld- und Beugungsaufnahmen 91–6–3	68
4.13	Übersicht Korn 1 der Probe 94–5–1	72
4.14	Übersicht Korn 2 der Probe 94–5–1 in [112]	73

4.15 Übersicht Korn 2 der Probe 94–5–1 in [011]	74
4.16 Übersicht Korn 2 der Probe 94–5–1 in [001]	75
4.17 Übersicht Korn der Probe 92–6–2 in verschiedenen Orientierungen . . .	77
4.18 Übersicht Korn 1 der Probe 90–7–3 in [001] und [011]	79
4.19 Übersicht Korn 2 der Probe 90–7–3 in verschiedenen Orientierungen . .	80
4.20 Übersicht Korn 1 der Probe 91–6–3 in verschiedenen Orientierungen . .	83
4.21 Übersicht Korn 2 der Probe 91–6–3 in [001] und [011]	85
4.22 Übersicht Korn der Probe 91–7–2 in verschiedenen Orientierungen . . .	87
4.23 Defokus-Dicken-Karte	91
4.24 Simulationen der fünf Strukturen	93
4.25 Strukturmodelle der fünf Strukturen	95
4.26 Übersicht der Probenstelle für HRTEM	98
4.27 Vergleich Simulation und Experiment F1E123	100
4.28 Energie als Funktion des Volumens der DFT-Berechnungen	101
4.29 Vergleich verkippte Struktur und Experiment	101
4.30 BNT-Strukturen	102
4.31 Simulationen BNT	103
4.32 Heizexperiment Stelle1 94–5–1 im Ausgangszustand	104
4.33 Heizexperiment Stelle1 94–5–1 bei 120 °C	105
4.34 Heizexperiment Stelle1 94–5–1 bis 150 °C	106
4.35 Heizexperiment Stelle2 94–5–1 im Ausgangszustand	107
4.36 Heizexperiment Stelle2 94–5–1 bei 120 °C	108
4.37 Heizexperiment Stelle2 94–5–1 bis 300 °C	109
4.38 Heizexperiment Stelle2 94–5–1 bei 600 °C	110
4.39 CBED Stelle2 94–5–1 bei 600 °C	111
4.40 Heizexperiment Stelle2 94–5–1 beim Abkühlen	112
4.41 Heizexperiment 92–6–2 Ausgangszustand	113
4.42 Heizexperiment 92–6–2 bei 150 °C und 200 °C	114
4.43 Heizexperiment 92–6–2 bei 400 °C	114
4.44 Heizexperiment 92–6–2 bis 700 °C	115
4.45 Heizexperiment 92–6–2 beim Abkühlen	116
4.46 Heizexperiment Stelle1 90–7–3 im Ausgangszustand	117
4.47 Heizexperiment Stelle1 90–7–3 bei 170 °C	118
4.48 Heizexperiment Stelle1 90–7–3 bei 260 °C	119
4.49 Heizexperiment Stelle1 90–7–3 bei 350 °C	119
4.50 Heizexperiment Stelle1 90–7–3 bei 400 °C	120
4.51 Heizexperiment Stelle1 90–7–3 beim Abkühlen	121
4.52 Heizexperiment Stelle2 90–7–3 im Ausgangszustand	122
4.53 Heizexperiment Stelle2 90–7–3 bei 250 °C	123
4.54 Heizexperiment Stelle2 90–7–3 bei 400 °C	123
4.55 Heizexperiment Stelle2 90–7–3 bei 600 °C	124
4.56 Heizexperiment Stelle2 90–7–3 beim Abkühlen	125
4.57 Phasendiagramm aus Heizexperimenten	129
4.58 dielektrische Messungen 92–6–2 und 90–7–3	130
4.59 Entfaltung der dielektrischen Daten nach Jo	132
4.60 E-Feld Stelle1 91–6–3 bis 18 kV/cm	135

4.61 E-Feld Stelle1 91–6–3 bis 22,5 kV/cm	136
4.62 E-Feld Stelle2 91–6–3 bis -15 kV/cm	137
4.63 E-Feld Stelle2 91–6–3 bei -25 kV/cm und nach Experiment	138
4.64 E-Feld Stelle3 91–6–3 im Ausgangszustand	139
4.65 E-Feld Stelle3 91–6–3 bis 18 kV/cm	140
4.66 E-Feld Stelle3 91–6–3 bei 25 kV/cm	140
4.67 E-Feld Stelle3 91–6–3 bei 25 kV/cm in verschiedenen Orientierungen . .	141
4.68 E-Feld Stelle3 91–6–3 bei reduziertem Feld	142
4.69 E-Feld Stelle3 91–6–3 nach Experiment	143
4.70 E-Feld 92–6–2 bei ± 25 kV/cm	145
4.71 P(E) und S(E) 91–6–3	148
4.72 P(E) und S(E) 92–6–2	149
5.1 Strukturentwicklung in BNT–BT–KNN	156
A.1 Frontpanel des LabVIEW-Programms	174
A.2 Blockdiagramm 1 des LabVIEW-Programms	175
A.3 Blockdiagramme 2 und 3 des LabVIEW-Programms	176
A.4 Blockdiagramm 4 des LabVIEW-Programms	177
A.5 Blockdiagramm 5 des LabVIEW-Programms	178
A.6 Simulierte Elektronenbeugungsbilder 1	180
A.7 Simulierte Elektronenbeugungsbilder 2	181
A.8 Defokus-Dicken-Karten der fünf Strukturen	183
A.8 Defokus-Dicken-Karten der fünf Strukturen	184
A.9 HRTEM-Simulationen andere Orientierungen 1	185
A.10 HRTEM-Simulationen andere Orientierungen 2	186
A.11 HRTEM-Simulationen andere Orientierungen 3	187
A.12 HRTEM-Simulationen andere Orientierungen 4	188



Tabellenverzeichnis

2.1	Gemischte Kippsysteme	11
4.1	Korngrößen	56
4.2	Beugungsbilder Fremdphase	60
4.3	Orientierungsmatrix Fremdphase in 92–6–2	61
4.4	Indizierungen Fremdphase in 91–6–3	62
4.5	Zonenachsen und auftretende Überstruktureflexe	63
4.6	Zonen und Überstruktureflexe	67
4.7	Vergleich der BNT–BT–KNN-Zusammensetzungen	88
4.8	temperaturabhängige Umwandlungen	126



Abkürzungsverzeichnis

AFE	antiferroelektrisch
BSE	(back scattered electron) Rückstreuelektronen
C_c	chromatische Abberation
C_s	sphärische Abberation
CBED	(convergent beam electron diffraction) konvergente Elektronenbeugung
CCD	(charge-coupled device)
CTF	(contrast transfer function) Kontrasttransferfunktion
DF	(dark field) Dunkelfeld
DFT	(density functional theorie) Dichtefunktionaltheorie
DP	(diffraction pattern) Beugungsbild
EDX	(energy dispersive X-ray spectrometer) energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	(electron energy loss spectroscopy) Elektronenverlustspektroskopie
ESEM	(environmental scanning electron microscope)
FE	ferroelektrisch
FEG	(field emission gun) Feldemissionskathode
FFT	(fast fourier transformation)
GPZ	Guinier-Preston Zonen
HAADF	(high angle annular dark field)
HOLZ	(higher order laue zone) höhere Laue-Zone
HRTEM	(high resolution transmission electron microscopy) hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
MPB	(morphotropic phase boundary) morphotrope Phasengrenze
NMR	(nuclear magnetic resonance) Kernspinresonanz
NP	nicht-polar
PE	paraelektrisch
PNR	(polar nanoregions) polare Nanoregionen
POA	(phase object approximation) Phasenobjekt-Näherung
PPT	(polymorphic phase transition) polymorphe Phasenumwandlung
RAM	(random access memory)
REM	Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy)
RoHS	(restriction of (the use of certain) hazardous substances) Beschränkung (der Verwendung bestimmter) gefährlicher Stoffe) (EU Richtlinie 2002/95/EG)
SAED	(selected area electron diffraction) Feinbereichselektronenbeugung
SE	(secondary electron) Sekundärelektron
STEM	(scanning transmission electron microscopy) Rastertransmissionselektronenmikroskopie

TEM	(transmission electron microscopy) Transmissionselektronenmikroskop(ie)
ÜR	Überstrukturreflex
WPOA	(weak phase object approximation) schwache Phasenobjekt-Näherung
XRD	(X-ray diffraction) Röntgenbeugung
ZAP	(zone axis diffraction pattern) Zonenachsenbild in der Beugung
ZOLZ	(zero order laue zone) 0. Laue-Zone
$\frac{1}{2}\{ooe\}$	Überstrukturreflex bezogen auf die primitive Aufstellung der Perowskitzelle; o: odd (ungerade) Millerscher Indize, e: even (gerade) Millerscher Indize
(hkl)	explizite Ebenenschar im Kristall
{hkl}	äquivalente Ebenenscharen im Kristall
[uvw]	explizite Richtung im Kristall
$\langle uvw \rangle$	äquivalente Richtungen im Kristall
$a^0b^+c^-$	Sauerstoffoktaederkippsystem nach Glazer; 0: keine Verkipfung, +: phasengleiche Verkipfung, -: gegenphasige Verkipfung
BKT	$(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$
BNT	$(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$
BT	BaTiO_3
KNN	$(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$
PZT	$\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$
E_c	Koerzitivfeldstärke
$P(E)$	feldabhängige Polarisierung oder Polarisationshysterese
P_r	remanente Polarisierung
P_s	spontane Polarisierung
$S(E)$	feldabhängige Dehnung oder Dehnungshysterese
S_r	remanente Dehnung
T_c	Curie-Temperatur
T_d	Burns-Temperatur
T_f	Übergangstemperatur in einen nichtergodischen Zustand bei Relaxoren
T_m	Temperatur der maximalen dielektrischen Permittivität
T_{R-T}	Übergangstemperatur rhomboedrisch-tetragonal
T_{T-C}	Übergangstemperatur tetragonal-kubisch
$\epsilon(T)$	temperaturabhängige dielektrische Konstante
ϵ_0	dielektrische Permittivität des Vakuums
ϵ_r	materialabhängige relative Permittivität oder dielektrische Konstante

1 Einleitung

Funktionsmaterialien spielen im modernen Leben eine wichtige Rolle. Seit über 50 Jahren wird an dem kommerziell am weitest verbreiteten ferroelektrischen Material $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PZT) geforscht. Heute findet es in verschiedensten Bauteilen Einsatz, wie z.B. als Aktuator in Einspritzdüsen oder zur Mikropositionierung, als Drucksensor, als Schallwandler in Lautsprechern, als elektroakustischer Wandler in Tonabnehmern oder als ferroelektrischer RAM (random access memory). Diese Beispiele zeigen sowohl das weite Einsatzgebiet, als auch die große Anpassungsfähigkeit von PZT. Durch die Zugabe geeigneter Dotierstoffe lässt sich PZT für die entsprechende Anwendung maßschneidern. Trotz des kommerziellen Einsatzes und jahrelanger Forschung ist die Struktur dieses Mischoxids bis heute noch nicht gänzlich aufgeklärt. Zudem ist die Korrelation der Struktur mit den elektromechanischen Eigenschaften und die Ermüdung noch nicht vollständig verstanden.

Nach der Verabschiedung der Richtlinie 2002/95/EG oder auch RoHS (Restriction of (the use of certain) hazardous substances – Beschränkung (der Verwendung bestimmter) gefährlicher Stoffe) im Januar 2003 änderte sich die Situation. Die Richtlinie regelt den Einsatz von als höchst umweltgefährdend eingestuften Substanzen in der Elektronik, wie Quecksilber, Cadmium, Blei und andere. Auch wenn Blei in keramischen Elektronikbauteilen wie piezoelektrischen Bauteilen noch ausgenommen ist, so werden immer mehr Forschungsanstrengungen unternommen, bleifreie Piezo- und Ferroelektrika, die den Platz von PZT einnehmen sollen, zu synthetisieren.

Hierbei kommen vor allem verschiedenste Mischoxide basierend auf $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$, sowie verschiedenste Dotieratome zum Einsatz. Diese Materialien weisen vielversprechende elektromechanische Kennwerte, wie hohe Dehnung unter elektrischem Feld, auf. Allerdings fehlen noch für die meisten Zusammensetzungen Untersuchungen bezüglich der Kristallstruktur sowie der Domänenkonfiguration und die Korrelation dieser mit den gemessenen elektromechanischen Kennwerten.

Im Rahmen dieser Arbeit, die in den Sonderforschungsbereich 595 („Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“) eingebettet ist, wurde solch ein bleifreies System, $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) strukturell untersucht. So ist es möglich zusammensetzungsabhängig die Mikrostruktur zu charakterisieren und gleichzeitig Aussagen über die Kristallstruktur zu treffen. Basierend auf den Ergebnissen können Gemeinsamkeiten und Unterschiede gefunden und die Zusammensetzungen entsprechend gruppiert werden. Zusätzlich ist es möglich lokale Phasen zu identifizieren, die auf Grund ihres geringen Phasenanteils mit anderen Methoden, wie Röntgen- oder Neutronenbeugung, nicht detektiert werden können.

Die Frage einer möglichen Kationenordnung in den bleifreien Systemen wurde durch die Kombination von dichtefunktionaltheoretischen Berechnungen, hochauflösender TEM (HRTEM) und Simulation von HRTEM-Aufnahmen bearbeitet. Hierzu wurde das verwandte System $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ verwendet. Es wurden verschiedene in Frage kommende Kationenordnungen aufgestellt und berechnet. Diese bildeten die Basis für die HRTEM-Simulationen. Durch Vergleich mit experimentellen HRTEM-Aufnahmen konnte so eine mögliche Anordnung der Kationen identifiziert, eine Kationenordnung jedoch ausgeschlossen werden.

Da vor allem das Verhalten des Materials unter äußerem Einfluss wie Temperatur und elektrischem Feld für Anwendungen von Interesse ist, wurden entsprechende *in situ* Techniken im Transmissionselektronenmikroskop angewendet und weiterentwickelt. Somit können die Strukturänderungen direkt unter externem Einfluss beobachtet werden. Die Entwicklung der Mikrostruktur sowie strukturelle Phasenübergänge konnten temperaturabhängig verfolgt werden. Aus diesen Ergebnissen und der Verknüpfung mit dielektrischen Messungen konnte die Strukturentwicklung in einem Phasendiagramm beschrieben werden.

Die Beobachtungen unter äußerem elektrischen Feld lassen Rückschlüsse auf eine feldinduzierte Phasenumwandlung zu. Auch hier wurden die TEM-Ergebnisse mit makroskopischen Untersuchungen, Polarisations- und Dehnungshysteresemessungen, korreliert.

Diese Ergebnisse liefern ein klareres Bild der Struktur BNT-basierter Ferroelektrika, besonders auf der mikrostrukturellen Ebene, und bilden die Basis einer gezielten Weiterentwicklung dieser Materialklasse.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme gehören zur Gruppe der Perowskite. Eine kurze Einführung stellt diese Struktur vor. Auf Grund der verknüpften Sauerstoffoktaeder führt eine Verkippung derselben zu einer Änderung der ursprünglichen Struktur. Oktaederverkippungen sind für bleifreie Systeme bekannt. Es wird daher auf die möglichen Kippsysteme und ihre Nomenklatur eingegangen. Auftretende Überstruktureflexe können zur Identifikation des Kippsystems herangezogen werden.

Ferroelektrische Materialien weisen charakteristische Mikrostrukturmerkmale, die Domänen, auf. Ihre Struktur sowie die Abhängigkeit von der Kristallsymmetrie wird beschrieben. Im Falle der Mischoxidsysteme, wie z. B. Bleizirkonat-titanat, kann in bestimmten Zusammensetzungsbereichen ein nahezu temperaturunabhängiger Phasenübergang beobachtet werden, die so genannte morphotrope Phasengrenze. Diese ist von besonderer Bedeutung, da die Systeme hier ausgezeichnete makroskopische Eigenschaften, wie Polarisation oder Dehnung, zeigen. Die Struktur ist jedoch noch unter Diskussion. Zudem werden relevante dielektrische Materialklassen, Ferroelektrika, Antiferroelektrika und Relaxoren, eingeführt.

Bei den untersuchten Materialien handelt es sich um Mischsysteme aus $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 und $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$. Diese Einzelkomponenten werden beschrieben und ihre Mischsysteme basierend auf $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ vorgestellt. Außerdem wird auf bisherige *in situ* transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen unter Feld an anderen Materialien eingegangen.

2.1 Begriffserklärungen

2.1.1 Perowskit

Der Namensgeber der Perowskit-Struktur ist das Mineral Perowskit (CaTiO_3). Es werden hier nur Oxide betrachtet, es können aber auch Nitride und Fluoride in der Perowskit-Struktur auftreten. Die Summenformel lautet im einfachsten Fall ABO_3 . Die Perowskitzelle ist somit aus A-Kationen, die sich auf den Zellecken befinden und 12fach von Sauerstoff koordiniert sind, aufgebaut. Die B-Kationen befinden sich in der Zellmitte und sind 8fach von Sauerstoff koordiniert. Der Aristotyp besitzt $Pm\bar{3}m$ Symmetrie, in der die Sauerstoffoktaeder unverzerrt und die Sauerstoffe auf den Flächenmitten zentriert sind. Abbildung 2.1 zeigt die Perowskit-Struktur in der genannten Aufstellung (Abb. 2.1a), als auch in einer alternativen Aufstellung, bei der die B-Kationen die Zellecken besetzen (Abb. 2.1b). In dieser Aufstellung lässt sich gut das gebildete Netzwerk aus Sauerstoffoktaedern erkennen. Eine Erniedrigung der Symmetrie bei Hettotypen kann auf eine Verzerrung der Zelle selbst, unterschiedliche Besetzung oder Ordnung der Kationenplätze, Kationenverschiebung, Verzerrung oder Verkippung des Sauerstoffoktaeders zurück geführt werden ^[1]. Die Verzerrung der Zelle wird durch Kationenverschiebung und/oder Verzerrung/Verkippung des Sauerstoffoktaeders bedingt. Die Verkippung des Sauerstoffoktaeders führt zu einer Reduktion des Zellvolumens. Dies tritt meist bei kleinen A-Kationen auf. Somit ändert sich vor allem die Koordinationsschale des A-Kations, die des B-Kations bleibt nahezu unbeeinflusst ^[2]. So können Perowskit-Strukturen in allen Kristallsystemen, von kubisch bis triklin, auftreten.

Eine geometrische Berechnung der idealen A-Kationengröße unter Annahme einer dichtesten Packung harter Kugeln gibt der Goldschmidt-Faktor ^[3]. Dieser lautet

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.1)$$

Dabei stellen R_A , R_B und R_O die Ionenradien der jeweiligen Ionen dar. Für einen idealen Perowskit gilt $t=1$. Dies ist für SrTiO_3 der Fall, das in der kubischen Struktur kristallisiert. Weicht der Wert stark von eins ab ($t < 0,8$ oder $t > 1,02$), so wird keine Perowskit-Struktur mehr gebildet. Bei mehreren Kationensorten werden die gemittelten Radien für den A- und B-Platz verwendet.

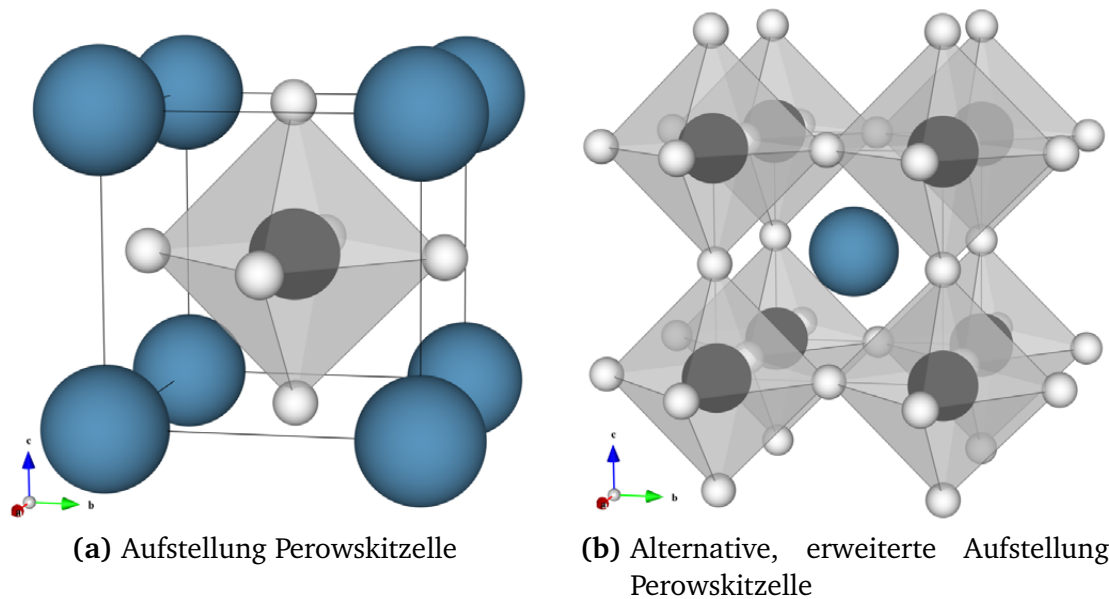


Abb. 2.1: Kubische Perowskitzelle in zwei Aufstellungen. Das A-Kation ist in blau, das B-Kation in schwarz und das Sauerstoffion in weiß dargestellt. In Aufstellung (a) sind die allgemeinen Atomlagen gut zu erkennen, Aufstellung (b) zeigt besonders die verknüpften Sauerstoffoktaeder, welche ein Netzwerk bilden.

2.1.2 Sauerstoffoktaederverkippung

Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, ist die Perowskitzelle aus einem Netzwerk von Sauerstoffoktaedern aufgebaut. Auf die Beschreibung der möglichen Oktaederverkippung sowie der daraus resultierenden Symmetrie wird im Folgenden genauer eingegangen.

Die Glazer-Notation bezeichnet die verschiedenen, möglichen Kippsysteme^[4,5]. In der Perowskit-Struktur sind die Oktaeder an den Ecken miteinander verbunden. Da sie in erster Näherung als starr angesehen werden, führt eine Verkippung eines Oktaeders zu einer zwangsweise entgegengesetzten Verkippung nächst benachbarter Oktaeder. Genauer gesagt, wird ein Oktaeder um $[001]$ verkippt, so führt dies zu einer entgegengesetzten Verkippung der nächsten Oktaeder in der $[100]$ - $[010]$ -Ebene ebenfalls um $[001]$. Der Oktaeder parallel zur Kippachse hingegen kann frei um $[001]$ verkippen und ist nicht festgelegt. Dies ist schematisch in Abb. 2.2 gezeigt. Zur Beschreibung der Art und Richtung der Verkippung führte Glazer^[4,5] folgende Bezeichnungen ein: in der Reihenfolge der Achsen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ werden für die Verkippungen Buchstaben verwendet (a , b und c). Identische Kippwinkel erhalten identische Buchstaben. Hochgestellte + oder – geben an, ob der frei kippbare Oktaeder in die selbe Richtung (phasengleiche Verkippung (+)) oder in die entgegen gesetzte Richtung (gegenphasige Verkippung (–)) verkippt ist. Eine hochgestellte 0 bedeute, es liegt keine Verkippung um diese Achse vor. Für das Kippsystem $a^0a^0c^-$ heißt das, es gibt nur eine Kippachse um $[001]$, so dass die angrenzenden Oktaeder in $[100]$ und $[010]$ automatisch gegenphasig verkippt werden. Der frei verkippbare Oktaeder parallel zur Kippachse ist gegenphasig zum Ausgangsoktaeder verkippt. Dies ist in Abb. 2.3a zu sehen. Abbildung 2.3b zeigt zum Vergleich das System

$a^0a^0c^+$, in dem der frei verkippbare Oktaeder phasengleich verkippt ist. Insgesamt sind so 23 verschiedene Kippsysteme möglich.

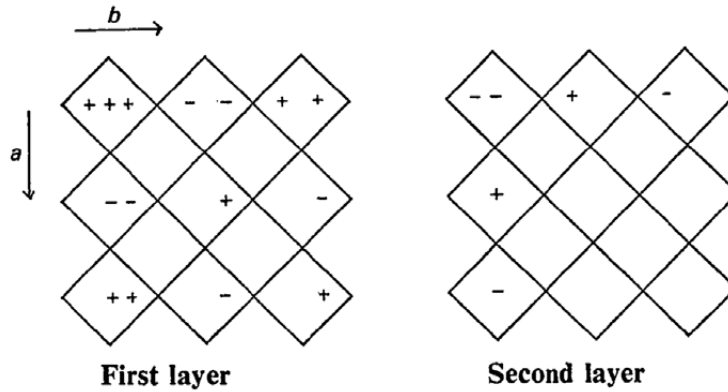


Abb. 2.2: Schematisches Diagramm zweier angrenzender Oktaederebenen ^[4]. + und – geben den relativen Drehsinn der Oktaeder an. Eingetragen sind nur die resultierenden Verkippungen, freie Verkippungen sind nicht angegeben.

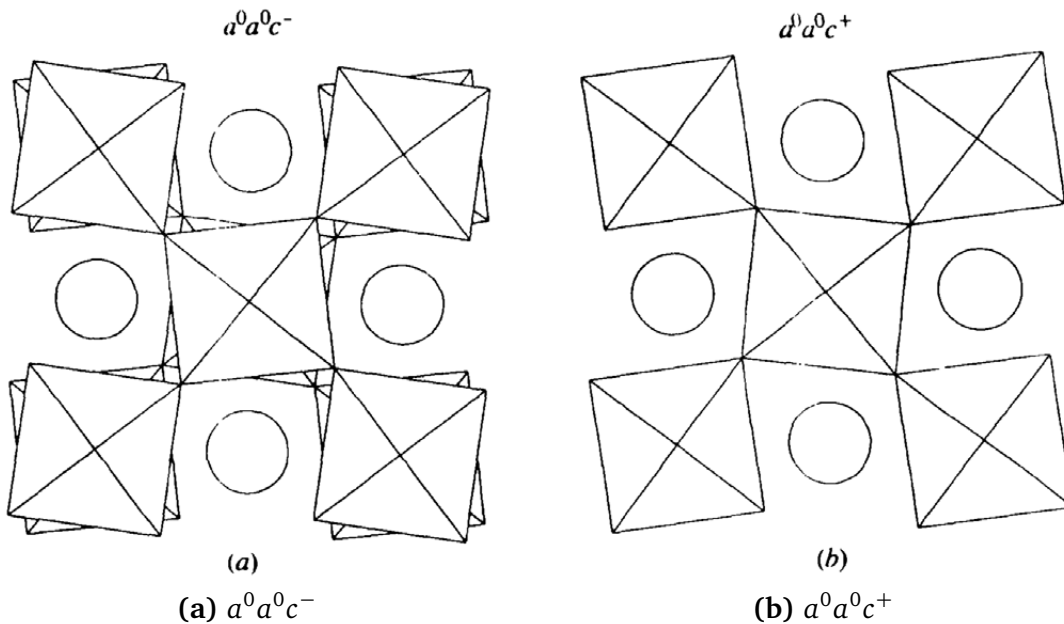


Abb. 2.3: Vergleich zweier Kippsysteme, $a^0a^0c^-$ (a) und $a^0a^0c^+$ (b) ^[1]. Blickrichtung ist entlang der z-Achse. Die Oktaeder repräsentieren jeweils ein B-Kation mit den umgebenen sechs Sauerstoffen. Die Kreise repräsentieren die A-Kationen.

Jede Verkippung ändert den Abstand der Oktaederzentren senkrecht zur Kippachse und somit die Zellparameter. Diese ergeben sich zu

$$a_p = a_0 \cos \beta \cos \gamma \quad b_p = a_0 \cos \alpha \cos \gamma \quad c_p = a_0 \cos \alpha \cos \beta \quad (2.2)$$

mit a_p , b_p , c_p den neuen pseudokubischen Gitterparametern, a_0 dem ursprünglichen Gitterparameter und α , β , γ den Kippwinkeln. Es ist zu beachten, dass durch die Verkippung die eigentliche Wiederholungseinheit senkrecht zur Kippachse die doppelte pseudokubische Zellenlänge ist. Hieraus ergibt sich, dass gleiche Kippwinkel zu gleichen Gitterparametern führen. Außerdem lassen sich aus den Kipprichtungen Zellsymmetrien ableiten.

Bei zwei oder mehr hochgestellten + oder 0 sind die entsprechenden Achsen senkrecht zueinander, bei zwei hochgestellten – sind die beiden schiefwinklig, die dritte senkrecht zu den beiden anderen. Bei drei hochgestellten – sind alle Achsen schiefwinklig zueinander. Des Weiteren führen drei gleiche Verkippungen zu einer Rotation um die dreizählige Achse, zwei gleiche um die zweizählige Achse und ein hochgestelltes + oder 0 zu einer Spiegelebene senkrecht zur entsprechenden Achse. Glazer konnte so jedem Kippssystem eine mögliche Raumgruppe zuordnen.

Die Verkippung des Oktaeders induziert eine Verdopplung der ursprünglichen Perowskiteinheitszelle in unterschiedlichen Richtungen, abhängig von der Art der Verkippung. Dies führt in Beugungsexperimenten zu Überstrukturreflexen (ÜR), die mit geraden (even – e) oder ungeraden (odd – o) Millerschen Indizes, basierend auf der neuen Einheitszelle, bezeichnet werden. Es ergeben sich ^[5]

$$a^+ : eoo \quad \text{mit } k \neq l \quad \text{z. B. } 013, 031 \quad (2.3a)$$

$$b^+ : oeo \quad \text{mit } h \neq l \quad \text{z. B. } 103, 301 \quad (2.3b)$$

$$c^+ : ooe \quad \text{mit } h \neq k \quad \text{z. B. } 130, 310 \quad (2.3c)$$

$$a^- : ooo \quad \text{mit } k \neq l \quad \text{z. B. } 131, 113 \quad (2.3d)$$

$$b^- : ooo \quad \text{mit } h \neq l \quad \text{z. B. } 113, 311 \quad (2.3e)$$

$$c^- : ooo \quad \text{mit } h \neq k \quad \text{z. B. } 131, 311 \quad (2.3f)$$

Eine phasengleiche Verkippung führt somit zu einer einseitigen Flächenzentrierung der Zelle, eine gegenphasige Verkippung zu einer Innenzentrierung und zu den entsprechenden Reflexen. Die Intensität ist mit den Kippwinkeln verknüpft ^[5]:

$$I(a^+) \propto (ki^l - li^k)^2 \alpha^2 \quad (2.4a)$$

$$I(b^+) \propto (-li^h + hi^l)^2 \beta^2 \quad (2.4b)$$

$$I(c^+) \propto (hi^k - ki^h)^2 \gamma^2 \quad (2.4c)$$

$$I(a^-, b^-, c^-) \propto [(ki^l - li^k)\alpha \pm (-li^h + hi^l)\beta \pm (hi^k - ki^h)\gamma]^2 \quad (2.4d)$$

$i = \sqrt{-1}$ und \pm hängt von der Wahl des Ursprungs ab. Es ist zu beachten, dass hier von Glazer nur die Oktaederverkippung berücksichtigt wurde. Eine antiparallele Kationenauslenkung führt ebenfalls zu einer Verdopplung der Zelle und somit zu Überstrukturreflexen. Eine parallele Kationenauslenkung erzeugt keine zusätzlichen Überstrukturreflexe, führt jedoch zu einer Erniedrigung der Symmetrie (nicht mehr zentrosymmetrisch) und somit zu einer Änderung der Raumgruppe.

Diese Ergebnisse dienen als Grundlage für weitere Bestimmungen der Raumgruppe von Perowskiten mit Oktaederverkippungen. Woodward ^[1,2] berechnete basierend auf den 23 Kippssystemen zentrosymmetrische Einheitszellen, für die aus den Atompositionen die zugehörigen Raumgruppen bestimmt wurden. Diese stimmten mit den von Glazer gefundenen überein, wobei für einige Systeme Oktaederverzerrungen vorausgesagt wurden. Für zwei Systeme wurde eine höhersymmetrische Raumgruppe als bei Glazer angenommen. Auch 1:1 B-Kationen geordnete Strukturen wurden hier das erste Mal berechnet.

Einen gruppentheoretischen Ansatz verwendeten Howard und Stokes ^[6], um die Raumgruppen für mögliche Kippssysteme zu bestimmen. Ausgehend vom Aristotyp $Pm\bar{3}m$ wurden mögliche Untergruppen durch Anwendung der möglichen Verkippungen berechnet.

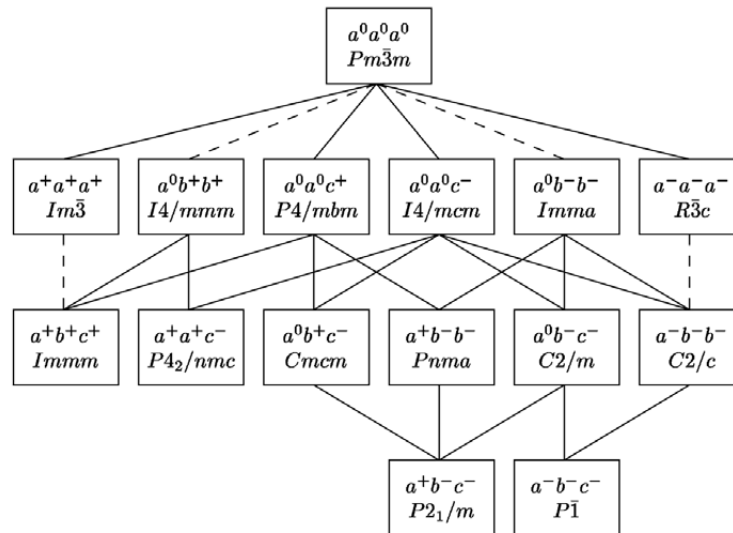


Abb. 2.4: Gruppe-Untergruppe-Beziehung der Kippsysteme und Raumgruppen nach Howard und Stokes ^[6]. Gestrichelte Linien geben an, dass dieser Übergang, nach der Landau-Theorie, ein Phasenübergang erster Ordnung sein muss.

So wurden 15 verschiedene Kippsysteme mit zugehöriger Raumgruppe bestimmt und die Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen den Systemen angegeben. Abbildung 2.4 zeigt diese Beziehungen, sowie die Kippsysteme. Im Vergleich zu Glazer und Woodward fehlen hier acht Systeme, da diese eine höhere Symmetrie besitzen als für die angegebene Raumgruppe notwendig ist. Die restlichen Symmetrien sind identisch, jedoch wurde von Howard und Stokes nur für ein Kippsystem eine notwendige Oktaederverzerrung gefunden. Dieser gruppentheoretische Ansatz wurde von den beiden auf Perowskitsysteme mit B-Kationenordnung erweitert ^[7] (1:1, 2:1 und 3:1 Ordnung). Stokes *et al.* ^[8] bestimmte die Raumgruppen und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen für Systeme mit B-Kationenauslenkung (sechs Systeme), sowie einer Kombination aus Oktaederverkippung und B-Kationenauslenkung (40 Systeme).

Die Bedingungen für das Auftreten von Überstrukturreflexen und deren Intensität gelten für alle Beugungsexperimente. Da die Verkippungen mit einer Änderung der Sauerstoffplätze verbunden sind, wird für Röntgenbeugung hohe Strahlintensität benötigt, da Sauerstoff eine geringe Streukraft für Röntgenstrahlen besitzt. So können diese Überstrukturreflexe oft übersehen oder erst gar nicht detektiert werden. Geeigneter sind Neutronenbeugungsexperimente, da hier die Streulänge nicht von der Ordnungszahl abhängt und der Einfluss des Sauerstoffs leichter detektiert werden kann. Beide Methoden haben jedoch den Nachteil über ein großes Probenvolumen zu mitteln. Die Bedingungen gelten streng nur für eindomänige Bereiche. Eine ideale Alternative ist daher die Elektronenbeugung, da hier sehr kleine Probenvolumina, z. T. einzelne Domänen, ausgewählt werden können und die Sensitivität für die Oktaederverkippung, auf Grund des hohen Streuquerschnitts für Elektronen, ausreichend hoch ist.

Reaney *et al.* ^[9] zeigten, dass gegenphasige und phasengleiche Verkippung, sowie antiparallele Kationenauslenkung in bestimmten Zonenachsen unterschieden werden können.

Eine detaillierte Beschreibung gaben Woodward und Reaney^[10]. Beugungsbilder wurden basierend auf gemessenen Strukturen oder Strukturmodellen simuliert. Es wurden nur zentrosymmetrische Systeme betrachtet, sowie basierend auf kinematischer Beugung simuliert. Die wichtigsten Ergebnisse sind hier für die drei Fälle, reine gegenphasige Verkipfung, reine phasengleiche Verkipfung und gemischte Kippsysteme, zusammengefasst.

Für rein gegenphasige Kippsysteme treten $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR auf, die in den $\langle 110 \rangle$ -Zonen beobachtet werden können. Die Zonenachsen und somit auch die Überstruktureflexe sind basierend auf der pseudokubischen Aufstellung der einfachen Perowskitzelle angegeben. Die Reflexbedingungen sowie die Intensitätsformel ist in Glazer^[4,5] gegeben. Hieraus ergibt sich, dass manche Reflexe ausgelöscht sind, wenn die Verkipfung um verschiedene Achsen identisch ist. Dies ist in Abb. 2.5a gezeigt. Auf Grund der möglichen Umweganregung bei der Elektronenbeugung, können diese im realen Experiment jedoch sichtbar sein. Aus der Verknüpfung der Intensität mit den Kippwinkeln ergibt sich ebenfalls, dass in Zonenachsen, die senkrecht zur Kippachse stehen, keine Überstruktureflexe auftreten. Daher ist es möglich, gewisse Systeme anhand der Überstruktureflexe zu unterscheiden. Ausgehend von einer $\langle 111 \rangle$ -Zonenachse wird in die drei angrenzenden $\langle 110 \rangle$ -Zonen verkippt. In $\langle 110 \rangle$ -Zonen, die senkrecht zur Kippachse stehen, werden keine Überstruktureflexe beobachtet (siehe Abb. 2.5b). Bei Kippsystemen, die so nicht zu unterscheiden sind, kann die Intensität der Überstruktureflexe herangezogen werden. Systeme mit gleichem Kippwinkel um verschiedene Achsen zeigen gleiche Intensität, andere abhängig von der Zonenachse stärkere, schwächere oder keine Überstruktureflexe. Hier muss jedoch beachtet werden, dass die Intensität auch durch Faktoren wie die Probendicke beeinflusst wird.

Für rein phasengleiche Kippsysteme sind die Bedingungen in Glazer^[4,5] angegeben. Diese gelten für Verkipfungen um nur eine Achse. Es treten Überstruktureflexe in den $\langle 100 \rangle$ parallel zur Kippachse und in den $\langle 111 \rangle$ in der Richtung senkrecht zur Kippachse auf^[9]. Bei mehr als einer Kippachse sind in allen $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und auch $\langle 110 \rangle$ $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR zu finden. Somit kann dann nicht mehr zwischen zwei oder drei Kippachsen unterschieden werden.

In gemischten Kippsystemen treten sowohl Überstruktureflexe für gegenphasige als auch phasengleiche Verkipfung auf. Zusätzlich sind $\frac{1}{2}\{000\}$ in den $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ Zonen zu finden. Anhand dieser können die gemischten Systeme von den reinen unterschieden werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass diese Überstruktureflexe auch durch antiparallele Kationenauslenkung hervorgerufen werden können. Es können folgende Bedingungen aufgestellt werden:

$$a^+ : \frac{1}{2}(000) \text{ mit ausgelöschten } \frac{1}{2}(h00) \quad (2.5a)$$

$$b^+ : \frac{1}{2}(000) \text{ mit ausgelöschten } \frac{1}{2}(0k0) \quad (2.5b)$$

$$c^+ : \frac{1}{2}(000) \text{ mit ausgelöschten } \frac{1}{2}(00l) \quad (2.5c)$$

Treten mehr als zwei Kippachsen auf, so gelten alle Bedingungen. Außerdem sind diese Reflexe in Zonenachsen parallel zur gegenphasigen Kippachse abwesend, genauer gesagt:

$$a^0 b^- c^+ : k \neq 0 \quad (2.6a)$$

$$a^- b^- c^+ : \text{keine zusätzlichen Bedingungen} \quad (2.6b)$$

$$a^- a^- c^+ : h - k \neq 0 \text{ (oder } h + k \neq 0, \text{ abhängig rel. Richtung } a^-) \quad (2.6c)$$

$$a^+ a^+ c^- : h \neq \pm k \quad (2.6d)$$

Tilt system	Conditions for allowed reflections
$a^0 a^0 a^0$	No reflections
$a^0 a^0 c^-$	$h \neq \pm k$
$a^0 b^- b^-$	$k - l \neq 0$ (or $k + l \neq 0$, depending on relative senses of b^- tilt)
$a^0 b^- c^-$	No conditions
$a^- a^- a^-$	$h \neq \pm k, k \neq \pm l, h \neq \pm l$
$a^- b^- b^-$	$k - l \neq 0$ (or $k + l \neq 0$, depending on relative senses of b^- tilt)
$a^- b^- c^-$	No conditions

(a) Erlaubte Überstrukturreflexe in gegenphasigen Kippsystemen.

Tilt system	Tilt axis (example)	No. of $\langle 110 \rangle$ ZADPs containing superstructure reflections at $\sim 35^\circ$ from the $\langle 111 \rangle$ zone axes			
		$[111]$	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$	$[11\bar{1}]$
$a^0 a^0 a^0$	None	0	0	0	0
$a^0 a^0 c^-$	$[001]$	2	2	2	2
$a^0 b^- b^-$	$[011]$	3	3	2	2
$a^0 b^- c^-$	$[0vw]$	3	3	3	3
$a^- a^- a^-$	$[111]$	3	1	1	1
$a^- b^- b^-$	$[uvv]$	3	3	2	2
$a^- b^- c^-$	$[uvw]$	3	3	3	3

(b) ÜR in den $\langle 110 \rangle$ Zonenachsen

Abb. 2.5: Bedingungen für auftretende Überstrukturreflexe für gegenphasige Kippsysteme nach Woodward und Reaney^[10]. ZADP steht für „zone axis diffraction pattern“.

Zusätzlich zu den allgemeinen Bedingungen bei phasengleicher Verkipfung treten für manche Systeme Auslöschungen für die $\frac{1}{2}\{ooo\}$ -ÜR auf, anhand derer reine phasengleiche Systeme unterschieden werden können:

$$a^0 b^- c^+ : \frac{1}{2}(h\bar{h}0) \text{ und } \frac{1}{2}(hh0) \text{ ausgelöscht} \quad (2.7a)$$

$$a^- b^- c^+ : \text{keine} \quad (2.7b)$$

$$a^- a^- c^+ : h \neq \pm k \quad (2.7c)$$

$$a^+ a^+ c^- : \text{keine} \quad (2.7d)$$

In Tab. 2.1 sind diese Bedingungen für die gemischten Systeme in den einzelnen Zonenachsen nochmals aufgelistet. Anhand dieser Bedingungen ist es möglich die verschiedenen Kippsysteme zu unterscheiden. Sie geben an, wann Überstrukturreflexe theoretisch auftreten sollen, nicht jedoch, wann sie real beobachtet werden. Die Intensität der Überstrukturreflexe ist abhängig vom Verkipfungswinkel, so dass die Intensität im Experiment zu gering sein kann. Des Weiteren können Überstrukturreflexe auch durch antiparallele Kationenauslenkung oder auch Kationenordnung auftreten. Bei Kationenauslenkungen sind die Reflexe abhängig von der Polarisationsachse und der Wiederholungseinheit der Zelle. Kationenordnung tritt meist in dichtestgepackten $\{111\}$ -Ebenen auf und zeigt dann $1/y\{hkl\}$ -ÜR (y ist abhängig von der Ordnung: 2:1 $y=3$; 1:1 $y=2$). Für eine 1:1 Ordnung würden somit in allen $\langle 110 \rangle$ -Zonen $\frac{1}{2}\{ooo\}$ -ÜR auftreten.

Tab. 2.1: Überstrukturreflexe für gemischte Kippsysteme aus Woodward und Reaney ^[10].

Zonenachse	$a^0 b^- c^+$	$a^- b^- c^+$	$a^- a^- c^+$	$a^+ a^+ c^-$
[100]	$\frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{eeo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{eoe}) + \frac{1}{2}(\text{eoo})$
[010]	–	$\frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{eeo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{oeo}) + \frac{1}{2}(\text{oeo})$
[001]	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$
[110]	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{ooo}) + \frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{ooo}) + \frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$
[1 $\bar{1}$ 0]	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{ooo}) + \frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{ooo}) + \frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{eeo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$
[101]	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{oeo}) + \frac{1}{2}(\text{eoe})$
[$\bar{1}$ 01]	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{oeo}) + \frac{1}{2}(\text{eoe})$
[011]	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{eoo}) + \frac{1}{2}(\text{oeo})$
[01 $\bar{1}$]	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo}) +$ $\frac{1}{2}(\text{eoo}) + \frac{1}{2}(\text{oeo})$
<111>	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$	$\frac{1}{2}(\text{ooo})$

Kishida *et al.* erweiterten die Betrachtung auf Perowskite mit A-Kationenordnung und bestimmten hierfür die Raumgruppen ^[11]. Mit Ordnung entlang einer pseudokubischen Achse ergeben sich 21 Hettotypen, die mit einer erweiterten Glazer-Notation beschrieben wurden. Hierzu wurde der Buchstabe entlang der Richtung, die Ordnung zeigt, groß geschrieben. Den 21 Hettotypen lassen sich 16 Raumgruppen zuordnen, die durch Änderung der Zellaufstellung und Vernachlässigung geringer orthorhombischer und monokliner Zellverzerrung auf zehn Beugungsgruppen zusammengefasst werden können. Für diese Gruppen wurden Reflexbedingungen und auftretende Überstrukturreflexe in verschiedenen Zonenachsen bestimmt, auf deren Basis einige der Gruppen unterschieden werden können (sieben Hettotypen, die zu sieben Beugungsgruppen gehören). Die übrigen Hettotypen können anhand konvergenter Beugungsbilder und der dort gefundenen Symmetrien bestimmt werden. Somit ist es prinzipiell möglich, für verschiedene Perowskitsysteme das Kippsystem sowie die Raumgruppe zu bestimmen, solange einzelne Domänen betrachtet werden.

2.1.3 Domänen

Domänen sind strukturell äquivalente Bereiche, die jedoch unterschiedlich orientiert und durch eine Domänenwand voneinander getrennt sind. Bei einem Phasenübergang, beispielsweise von kubisch nach tetragonal oder rhomboedrisch, kommt es zu einer Verzerrung der Elementarzellen. Innerhalb einer Domäne sind die Elementarzellen gleich orientiert. Domänenwände können sich nur in solchen Ebenen ausbilden, an denen die Deformation der beiden Domänen kompatibel ist und keine zusätzliche Spannung einbringen^[12,13]. Da für ferroelektrische Materialien die Polarisationsrichtung abhängig von der Zellsymmetrie ist und somit in einer Domäne die selbe Richtung aufweist, wird durch mehrere Domänen das makroskopische Dipolmoment verringert. Gleichzeitig wird die Gesamtenergie auf Grund der Domänenwandenergiedichte jedoch erhöht, so dass die resultierende Domänenkonfiguration ein Minimum aus elastischer Spannung, makroskopischen Dipolmoment und Domänenwandenergiedichte ist.

Die Domänenwandenergiedichte ist sowohl von der Domänenbreite, als auch der Domänenwandbreite abhängig. Für 180°-Domänenwände spielt zusätzlich die Änderung der Polarisation über die Domänenwand hinweg eine Rolle^[14], für 90°-Domänenwände ist es in erster Linie die mechanische Verspannung auf Grund der Fehlpassung der Kristallstruktur an der Domänenwand^[15]. Je nach Annahme der materialabhängigen Parameter und durch Minimierung der Gesamtenergie für ein angenommenes Domänenmodell wurden verschiedene Energiedichten für BaTiO₃ und PbTiO₃ berechnet. Bei diesen beiden Materialien handelt es sich um einfach tetragonale Strukturen. Die Energiedichten für PbTiO₃ liegen oberhalb von BaTiO₃, die Energiedichte für 180°-Domänenwände ist höher als für 90°-Domänenwände^[16–20]. Nimmt die Domänenwandenergiedichte ab, so sinkt auch die Domänenbreite^[15].

Die Anzahl möglicher Orientierungsvarianten der Domänen ist abhängig vom Phasenübergang und der Gruppe-Untergruppe-Beziehung. Die Ordnung des Phasenübergangs gibt die Anzahl der Domänenvarianten vor. Domänenwände sind die Spiegelebenen der Gruppe, die nicht mehr Symmetrieelement der Untergruppe sind^[13]. Beim Übergang von der Gruppe $Pm\bar{3}m$ zur Untergruppe $P4mm$ (Übergang kubisch nach tetragonal in PZT) gehen vier der sechs $\{101\}_c$ -Spiegelebenen verloren, welche erlaubte Domänenwände für sogenannte 90°-Domänen sind. Für diesen Fall sind dann sechs Domänenvarianten (alle sechs $\langle 100 \rangle_c$ -Orientierungen) möglich. Beim Übergang $Pm\bar{3}m$ nach $R3m$ (kubisch nach rhomboedrisch in PZT) gehen alle $\{100\}_c$ und drei der sechs $\{110\}_c$ -Spiegelebenen verloren¹. Erlaubte Domänenwände sind somit $\{100\}_r$ und $\{110\}_r$ -Wände^[12]. Ricote *et al.*^[21] bezeichnen $\{100\}_r$ -Ebenen als 71°-Domänenwände, $\{110\}_r$ -Ebenen als 109°-Domänenwände². Möglich sind dann acht Domänenvarianten. Außerdem bilden Ebenen parallel zur Polarisationsrichtung spannungsfreie 180°-Domänenwände, dies ist in $[001]_t$

¹ Soll die Richtung in Bezug auf das Kristallsystem spezifiziert werden, so werden Indizes verwendet. *c* bedeutet kubisch, *t* tetragonal, *r* rhomboedrisch und *pc* pseudokubisch. Pseudokubisch wird verwendet, wenn die Kristallsymmetrie niedriger als kubisch ist, die Richtungen jedoch auf äquivalenten kubischen Richtungen basieren oder nicht von den kubischen unterschieden werden können.

² Nimmt man den mathematisch definierten Winkel zwischen den Polarisationsvektoren an, so dreht sich die Bezeichnung der Domänenwände um^[22].

für die tetragonale und in $[111]_r$ für die rhombedrische Symmetrie gegeben.

Basierend auf Untersuchungen an BaTiO_3 stellten Arlt und Sasko^[23] ein Modell für die Domänenkonfiguration auf. BaTiO_3 ist bei Zimmertemperatur tetragonal und somit können 90° -Domänen mit $\{101\}_t$ -Wänden oder 180° -Domänen auftreten. Es wurden zwei Kubusmodelle aufgestellt, in denen die Domänen ein Fischgrätenmuster bilden, basierend auf der Annahme eines Übergangs von kubisch nach tetragonal ohne Änderung des Kubus. Drei Arten von Wänden werden definiert, A und B für Wände, an denen nur 90° -Domänen mit so genannter „head-to-tail“³ Anordnung der Polarisationsvektoren auftreten und C für Wände, an denen alternierend 90° und 180° -Domänen auftreten. Das Modell α zeigt nur ungeladene Wände, welche energetisch bevorzugt sind^[12]. Das Modell β weist eine komplexere Domänenstruktur auf, die zu geladenen C -Wänden führt. Beide Modelle können nebeneinander vorliegen und sind dann durch 180° -Domänen voneinander getrennt. Die Domänenbreiten ergeben sich aus einem Gleichgewichtszustand zwischen Domänenwandenergiedichte, elastischer und elektrischer Energie. Da in der tetragonalen Struktur ein $\frac{c}{a} \neq 1$ vorliegt, ist der Winkel zwischen den Polarisationsvektoren an einer 90° -Wand^[24]:

$$\delta = 2 \arctan \frac{c}{a} \quad (2.8)$$

Bei mehr als zwei Domänensorten treten somit Spannungen an der Domänenwand auf, die in der elastischen Energie berücksichtigt werden müssen^[23].

Die Präsenz von Domänen kann im Elektronenbeugungsbild, bei geeigneter Orientierung und hinreichender Abweichung vom kubischen Kristallsystem, beobachtet werden. Sowohl Tanaka und Honjo^[24], als auch Hu *et al.*^[25], zeigten an BaTiO_3 (tetragonale Struktur) die Aufspaltung von Beugungsreflexen auf Grund der 90° -Domänenkonfiguration in der $\langle 100 \rangle_{pc}$ -Zonenachse. Zwei Fälle wurden dabei hinsichtlich der Orientierung in Bezug auf die Blickrichtung unterschieden: Zum einen a - a -Wände, das bedeutet, die c -Achse liegt für beide Domänen senkrecht zur Blickrichtung. Die Domänenwand ist „edge-on“ (parallel zur Blickrichtung) orientiert. Auf Grund des Winkels zwischen den Domänen sind die Beugungsgitter zueinander „verdreht“ und es kommt zu einer Reflexaufspaltung in Richtung $\langle 110 \rangle$. Zum anderen a - c -Wände, d. h. die c -Achse der einen Domäne liegt senkrecht zur Blickrichtung, die der anderen parallel zur Blickrichtung. Die Domänenwand ist dann nicht „edge-on“ und zeigt δ -Streifenkontrast (siehe Abb. 2.6). Bei hinreichend großem $\frac{c}{a}$ -Verhältnis ist dann eine Reflexaufspaltung in Richtung $\langle 100 \rangle_{pc}$ sichtbar.

Eine erweiterte theoretische Betrachtung für tetragonale als auch rhomboedrische Systeme in verschiedenen Orientierungen und der daraus resultierenden Reflexaufspaltung findet sich in der Dissertation von Roland Schierholz^[22]. 180° -Domänen sind nur sichtbar, wenn sie verzerrt oder verkippt sind^[25].

Die Domänenbreite d ist abhängig von der Korngröße g ^[26]. An BaTiO_3 wurde gezeigt, dass unterhalb einer kritischen Korngröße ($< 40 \text{ nm}$) keine Domänen mehr gebildet werden sollten. Für Korngrößen zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ gibt es eine Abhängigkeit von

³ „head-to-tail“ bedeutet, an der Domänenwand trifft die Spitze des einen Polarisationsvektors auf das Ende des anderen Polarisationsvektors, es entsteht eine ungeladene Wand; „head-to-head“, „tail-to-tail“, „tail-to-side“ oder „head-to-side“ Konfigurationen führen zu geladenen Wänden.

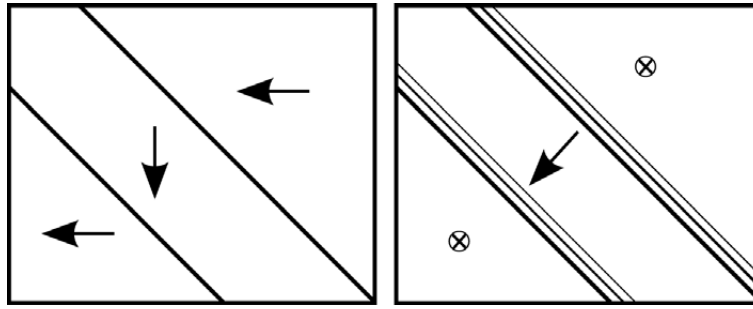


Abb. 2.6: 90°-Domänenkonfigurationen. (links) a - a -Domänen mit Domänenwand „edge-on“; (rechts) a - c -Domänen mit verkippten Domänenwänden.

$d \propto g^{\frac{1}{2}}$, oberhalb von $10 \mu\text{m}$ ist sie $d \propto g^{\frac{1}{3}}$. Für größere Korngrößen tritt keine einfach lamellare Domänenstruktur auf, sondern eine Bandstruktur wie in Arlt und Sasko^[23] beschrieben. Die kritischen Korngrößen (keine Domänen und Bandstruktur) können berechnet werden, wenn die Domänenwandenergiedichte des Materials bekannt ist. Cao und Randall^[27] zeigten an PZT, dass die Abhängigkeit der Domänenbreite von der Korngröße auch in diesem System vorliegt. Die Domänenbreiten sind jedoch deutlich geringer, was am größeren $\frac{c}{a}$ -Verhältnis und der kleineren Korngröße liegt.

Ricote *et al.*^[21] untersuchten die Domänenstruktur auf der rhomboedrischen Seite des PZT-Phasendiagramms. Sie beobachteten je nach Zusammensetzung eine Mischung aus nadelförmigen und lamellaren Domänen. Die Domänenwände sind leicht misorientiert. Eine systematische Untersuchung über den MPB-Bereich von PZT führte Schmitt durch^[28]. Auch hier konnten auf der tetragonalen Seite lamellare Domänenkonfigurationen beobachtet werden, auf der rhomboedrischen eher nadelförmige und Fischgrätenstrukturen. Zur MPB hin nimmt die Mikrodomänenbreite zu und es zeigen sich Nanodomänen. Hierbei handelt es sich um Domänen innerhalb der Mikrodomänen. Auch deren Breite nimmt zur MPB hin zu.

2.1.4 Morphotrope Phasengrenze

Eine morphotrope Phasengrenze (morphotropic phase boundary – MPB) beschreibt einen Phasenübergang im Phasen- oder Zusammensetzungsdiagramm, der temperaturunabhängig ist. Die Kristallstruktur über die MPB hinweg ändert sich nur durch Änderung der Zusammensetzung. Im Vergleich zur MPB tritt bei polymorphen Phasenumwandlungen (polymorphic phase transition – PPT) eine Strukturänderung bei Änderung der Temperatur auf.

Das klassische Beispiel einer MPB bei Ferroelektrika tritt im System $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ auf. Hier liegt für Zimmertemperatur nach Jaffe^[29] bei etwa $x=0,52$ eine nahezu temperaturunabhängige Phasengrenze vor. Diese trennt eine rhomboedrische Phase (für höheren Zr-Anteil) von einer tetragonalen Phase (für höheren Ti-Anteil). Experimentell lässt sich eine morphotrope Phasengrenze beobachten, die zwischen $x=0,52$ und $x=0,54$ liegt. Es wird jedoch keine scharfe Grenze sondern ein Übergangsbereich gefunden, der je nach Probensynthese breiter oder schmaler erscheint. Die strukturelle Beschreibung dieses Bereiches wird allerdings noch immer diskutiert und ist zur Zeit nicht endgültig geklärt.

Da die beiden Raumgruppen, $P4mm$ und $R3m$ nicht über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung verknüpft sind, wurde eine Phasenkoexistenz an der MPB angenommen^[30,31]. Diese würde zu einer höheren Zahl an möglichen Polarisationsrichtungen führen (sechs für die tetragonale Phase und acht für die rhomboedrische) und somit die herausragenden Eigenschaften in diesem Zusammensetzungsbereich erklären^[32].

Rietveld-Verfeinerungen an Synchrotrondaten von Proben, deren Zusammensetzung der morphotropen Phasengrenze zuzuordnen sind, ließen sich mit einer monoklinen Struktur durchführen^[33,34]. In dieser monoklinen Struktur kann die Polarisationsrichtung zwischen $[001]_{pc}$ und $[111]_{pc}$ in der 011_{pc} -Ebene rotieren. Außerdem ist sie eine Untergruppe der tetragonalen und rhomboedrischen Phase und könnte so als Brückenphase fungieren. Diese monokline Phase wurde ebenfalls von anderen Gruppen für PZT^[35,36] und in anderen Systemen mit einer MPB^[37,38] angenommen.

Die Beugungsdiagramme können jedoch auch auf andere Weise interpretiert werden. Basierend auf der Martensit-Theorie, in der Makrodomänen durch Mikrodomänen unterteilt sind, deren Breite von der Makrodomänenbreite und der Domänenwandenergiedichte abhängt, wurde das Modell der adaptiven Phase eingeführt^[15]. Dies führt zu einer mikroskopisch inhomogenen Struktur, die jedoch makroskopisch homogen erscheint. Werden die Mikrodomänen kleiner als die Kohärenzlänge der Röntgenstrahlung (10–20 nm^[39]), so kann durch Kohärenzeffekte eine monokline Phase beobachtet werden, die mikroskopisch jedoch nicht vorliegen muss^[40,41]. Solch eine Domänenstruktur wurde in PZT im Bereich der MPB beobachtet^[28] und muss daher berücksichtigt werden. Bei der Verfeinerung des Strukturmodells kann daher die monokline Phase als Modell-Phase für die Mikrostruktur, hier die Nanodomänen, verwendet und interpretiert werden^[42,43].

Die tatsächliche Struktur ist somit schwer zugänglich und durch die verwendbaren Methoden limitiert. Auf beiden Seiten der MPB können anisotrope Temperaturfaktoren verfeinert werden, die auf eine Pb-Auslenkung schließen lassen^[44]. Friert das Ion an einer ausgelenkten Position ein, so würde dies zu einer monoklinen Struktur führen. Dies würde bedeuten, dass lokal die Struktur monoklin beschrieben werden kann. DFT-Berechnungen von Grinberg^[45] deuten ebenfalls drauf hin, dass die lokale Umgebung der Ionen einen entscheidenden Einfluss auf deren Auslenkung hat. Diese Auslenkung führt zu unterschiedlichen Polarisationsrichtungen, die sich jedoch über einen größeren Bereich hinweg mitteln, für tetragonale Zusammensetzungen zu $[001]_{pc}$ und für rhomboedrische zu $[111]_{pc}$. Für eine Zusammensetzung von $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5})\text{O}_3$ ergibt sich eine resultierende Polarisationsrichtung zwischen $[001]_{pc}$ und $[111]_{pc}$. Schierholz konnte mittels konvergenter Elektronenbeugung monokline Symmetrie in einzelnen Domänen nachweisen, jedoch wurde keine Zusammensetzung, die aus einer rein monoklinen Phase besteht, gefunden^[22].

Die obige Diskussion zeigt, dass die Mikrostruktur bei dieser Art von Materialien unbedingt zu berücksichtigen ist. Nur die Kombination lokaler und makroskopischer Charakterisierungsmethoden erlaubt eine eindeutige Klärung der Struktur.

2.1.5 Ferroelektrikum, Antiferroelektrikum, Relaxor

Ferroelektrikum

Ferroelektrizität ist eine Untergruppe der Piezoelektrizität. Ein piezoelektrisches Material zeigt im Ausgangszustand keine Polarisation, die Symmetrie ist nicht-zentrosymmetrisch, es ist kein permanentes Dipolmoment vorhanden und die Ladungen innerhalb der Elementarzelle gleichen sich aus. Durch Aufbringen einer mechanischen Spannung kann ein Dipolmoment induziert werden, es bildet sich eine makroskopische Polarisation aus (piezoelektrischer Effekt). Durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes kann eine makroskopische Dehnung induziert werden (inverser piezoelektrischer Effekt).

Ein ferroelektrisches (FE) Material besitzt schon im Ausgangszustand auf Grund gleichgerichteter Auslenkung der Atome ein nicht kompensiertes Dipolmoment und somit eine spontane Polarisation innerhalb der Elementarzelle. Die Bezeichnung erfolgt in Analogie zum Ferromagnetismus. Die Richtung der spontanen Polarisation ist materialabhängig. Oberhalb der so genannten Curie-Temperatur (T_c) liegt das Material in einer zentrosymmetrischen Struktur vor, das Dipolmoment verschwindet, die Phase ist paraelektrisch. Für Perowskite ist dies der Aristotyp $Pm\bar{3}m$. Beim Unterschreiten von T_c kommt es auf Grund der Auslenkung der Ionen zu einer Verzerrung der Zelle und zu einer Ausbildung des Dipolmoments. Dies ist abhängig von der Zellsymmetrie. Verschieben sich die Ionen entlang einer $[001]_c$, so ergibt sich eine tetragonale Struktur und eine Polarisation in Richtung $[001]_r$. Verläuft die Verschiebung entlang $[111]_c$, so ergibt sich eine rhomboedrische Struktur mit einer Polarisation in Richtung $[111]_r$.

Beim Übergang von der höhersymmetrischen paraelektrischen (PE) Phase hin zur niedersymmetrischen ferroelektrischen Phase bilden sich Domänen aus. Diese reduzieren innere elastische Spannungen, die auf Grund der Phasenumwandlung eingebracht werden, sowie das durch die Polarisationen ausgebildete makroskopische Depolarisationsfeld. Die Gesamtenergie des Systems erhöht sich jedoch durch die eingebrachte Domänenwandenergiedichte. Die resultierende Domänenstruktur ergibt sich aus dem Energieminimum aus mechanischer, elektrischer und Domänenwandenergiedichte.

Die Ausbildung einer spontanen Polarisation in der Elementarzelle ist jedoch noch nicht hinreichend für die Charakterisierung als Ferroelektrikum. Nur wenn die Polarisation durch ein externes Feld oder eine mechanische Spannung umorientiert werden kann, d.h. in eine andere äquivalente pseudokubische Richtung, wird von einem Ferroelektrikum, andernfalls von einem Pyroelektrikum, gesprochen.

Das Verhalten unter elektrischem Feld wird meist anhand der Polarisation ($P(E)$) oder der Dehnung ($S(E)$) beschrieben. Hierzu erst eine kleine Einführung zu den elektromechanischen Grundlagen.

Ein elektrisches Feld induziert in allen Materialien eine räumliche Verschiebung der Ladungsschwerpunkte (Elektronenhülle gegen Kern oder Ionen gegeneinander). Dies führt zu einer Dehnung des Materials, die proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes ist und als Elektrostriktion bezeichnet wird.

$$S_{ij} = M_{klij} E_k E_j \quad (2.9)$$

mit dem Dehnungstensor S_{ij} und dem Elektrostriktionskoeffizienten M_{klij} . Sie wird allerdings nur in Dielektrika beobachtet, da in Leitern die elektrischen Felder durch freie Ladungsträger abgeschirmt werden. Außerdem wird durch die Verschiebung der Ladungsschwerpunkte eine Polarisierung induziert. Diese ergibt sich für Dielektrika zu folgender linearen Beziehung:

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (2.10a)$$

$$D_i = \epsilon_0 E_j + P_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j \quad (2.10b)$$

ϵ_0 ist die dielektrische Permittivität des Vakuums ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$), χ_{ij} die dielektrische Suszeptibilität und D_i die dielektrische Verschiebung. Diese ergibt sich somit aus der dielektrischen Verschiebung im Vakuum und der Polarisierung des Materials. $\epsilon_{ij} = (1 + \chi_{ij})$ ist die materialabhängige relative Permittivität oder dielektrische Konstante, die oft mit ϵ_r bezeichnet wird. Für Piezoelektrika muss berücksichtigt werden, dass die Polarisierung auch durch mechanische Spannung geändert wird (piezoelektrischer Effekt). Es ergibt sich:

$$P_i = d_{ikl} \sigma_{kl} \quad (2.11a)$$

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + d_{ikl} \sigma_{kl} \quad (2.11b)$$

d_{ikl} ist der piezoelektrische Koeffizient und σ_{kl} die mechanische Spannung. Es liegt kein linearer Zusammenhang vor. Der inverse piezoelektrische Effekt verknüpft entsprechend die Dehnung mit dem angelegten elektrischen Feld.

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (2.12)$$

Abbildung 2.7 (a) zeigt eine typische Polarisationshysterese ($P(E)$) für ein ferroelektrisches Material. Es zeigt sich der nichtlineare Zusammenhang zwischen P und E . Im Ausgangszustand sind die Orientierungen der Polarisierung im Material statistisch verteilt und man erhält keine makroskopische Polarisierung (Punkt A). Bei angelegtem elektrischen Feld wird die „Neukurve“ (Bereich A – C) durchlaufen, bei der sich die lokalen Polarisierungen in Feldrichtung ausrichten und sich somit eine makroskopische Polarisierung ausbildet. Liegt eine Domänenstruktur im Material vor, so werden Domänen mit einer günstig zum Feld orientierten Polarisierung auf Kosten von weniger günstig orientierten Domänen wachsen (Bereich B – C). Dies geschieht über Domänenwandbewegung oder Nukleation neuer Domänen. Somit wird die makroskopische Polarisierung erhöht. Diese Umorientierung der lokalen Polarisierungen und Domänenschalten werden als extrinsischer Effekt bezeichnet. Gleichzeitig kommt es zu einer Längenänderung der Einheitszelle selbst. Dies ist der intrinsische Effekt. Sind alle möglichen Domänen im Material ausgerichtet, so wird die Sättigungspolarisation erreicht (Punkt C). Mit abnehmendem Feld nimmt der intrinsische Beitrag ab und ein Teil der Domänen schaltet zurück. Es stellt sich für $E = 0$ die remanente Polarisierung (P_r) ein. Wird ein Feld in entgegengesetzter Feldrichtung angelegt, so sinkt die Polarisierung weiter. Im Bereich der Koerzitivfeldstärke (E_c) schalten vermehrt Domänen um und das Vorzeichen der Polarisierung ändert sich. Bis zur negativen Sättigungspolarisation (Punkt F) kommt es zu weiteren Schaltprozessen (Domänenwachstum

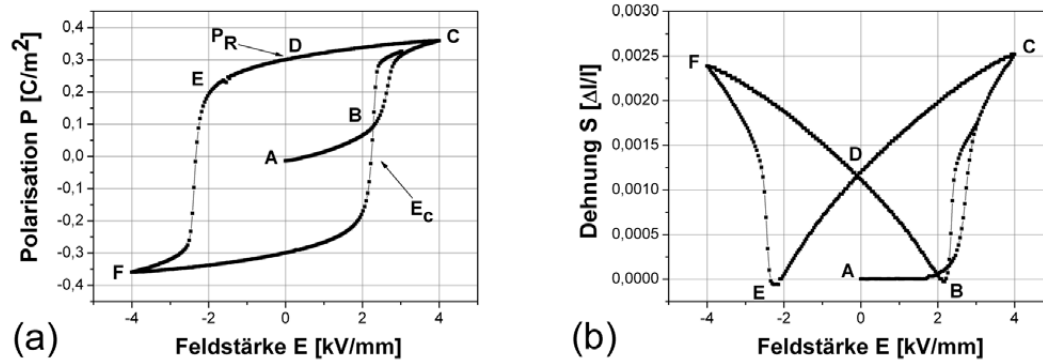


Abb. 2.7: Polarisationshysterese $P(E)$ (a) und Dehnungshysterese $S(E)$ (b) eines ferroelektrischen Materials (tetragonales PZT) ^[46].

und Nukleation), bei Ausschalten des Feldes stellt sich die negative remanente Polarisation ($-P_r$) ein.

Die entsprechende Dehnungshysterese ($S(E)$) ist in Abb. 2.7 (b) gezeigt. Hier liegen dieselben Mechanismen wie bei der $P(E)$ zu Grunde. Sie hat eine typische “Schmetterlingsform”. Punkt D gibt die remanente Dehnung an, ein Minimum wird für die Koerzitivfeldstärken erreicht (Punkte B und E).

Typische ferroelektrische Materialien sind BaTiO₃, sowie das Mischsystem aus PbZrO₃ und PbTiO₃ (Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ – PZT) oder auf PZT-basierende kommerzielle Materialien wie PIC 151 oder PIC 181 (PI CERAMIC GMBH).

Antiferroelektrisch

Analog zum Antiferromagnetismus kann in bestimmten Materialien eine antiferroelektrische (AFE) Ordnung auftreten. Die Atomauslenkung auf einzelnen Untergittern ist hierbei nicht gleichgerichtet sondern antiparallel. Somit liegen entgegengesetzt gerichtete Dipole vor. Ist deren Betrag gleich groß, so heben sich die Dipole gegenseitig auf und es ist keine makroskopische Polarisation vorhanden. Dies wird als Antiferroelektrikum bezeichnet. Ist der Betrag der Dipolmomente nicht gleich groß und kompensieren sie sich somit nicht vollständig, so verbleibt eine makroskopische Polarisation und es liegt ein Ferrielektrikum vor. Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch die Auslenkung der Pb-Kationen in PbZrO₃, die zum antiferroelektrischen Charakter der Struktur führt ^[47].

Auch Antiferroelektrika besitzen eine Curie-Temperatur oberhalb der die Teilgitter unpolarisiert sind und das Material in einem paraelektrischen Zustand vorliegt. Erst unterhalb T_c kommt es zur Deformation des Gitters und es bildet sich die antiferroelektrische Phase aus (analog zu Ferroelektrika). Auf Grund der antiparallelen Auslenkung der Atome auf den Teilgittern kommt es zu einer Vergrößerung der Elementarzelle in der AFE-Phase im Vergleich zur PE-Phase. Dies kann in Beugungsexperimenten (Röntgen-, Neutronen-, Elektronenbeugung) anhand von Überstrukturreflexen (ÜR) in Bezug auf die PE-Struktur beobachtet werden (siehe Abb. 2.8).

Ein externes elektrisches Feld kann einen Phasenübergang von AFE zu FE induzieren. Hierzu ist eine kritische Feldstärke E_k nötig, bei der sich die Dipolmomente parallel aus-

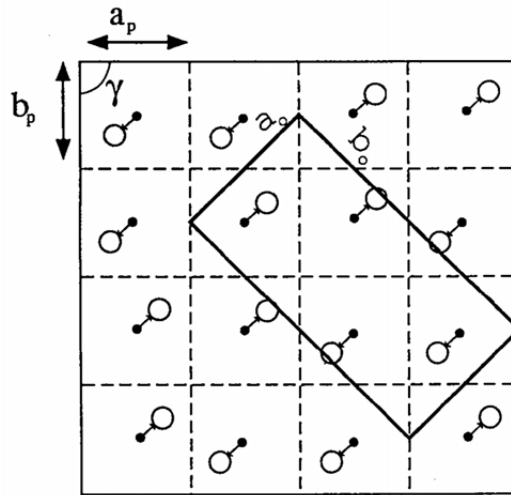


Abb. 2.8: Kationenauslenkung für ein antiferroelektrisches Material, hier am Beispiel PbZrO_3 . Gezeigt ist die Auslenkung der Pb-Kationen in der a - b -Ebene. Die gestrichelten Linien geben die kubische Elementarzelle an, das durchgezogene Rechteck die neue Elementarzelle der antiferroelektrischen Phase.

richten. Dies zeigt sich in der $P(E)$ -Hysterese, die eine typische Doppelhystereseschleife zeigt (siehe Abb. 2.9 links). Ohne Feld liegt keine Polarisation vor. Für Felder unterhalb E_k steigt die Polarisation linear an, oberhalb E_k bildet sich die FE-Phase aus und die Hysterese ist identisch zu der eines ferroelektrischen Materials. Fällt das elektrische Feld wieder unter E_k kommt es erneut zu einer Phasenumwandlung hin zur AFE-Phase. In der $S(E)$ -Hysterese zeigt sich das antiferroelektrische Verhalten am Fehlen einer negativen Dehnung. Es ist jedoch zu beachten, dass ähnliche Hysteresen auch für gealterte Ferroelektrika^[48,49] zu beobachten sind.

Beispiele für antiferroelektrische Materialien sind PbZrO_3 , AgNbO_3 und NaNbO_3 .

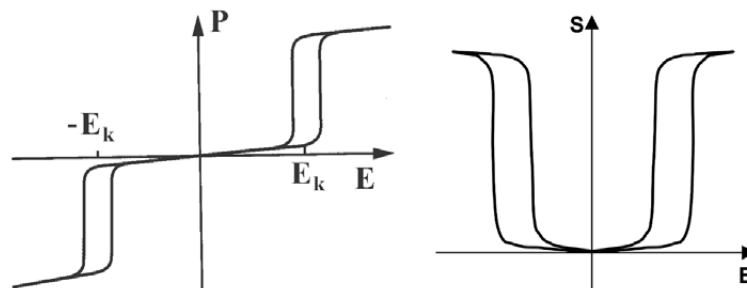


Abb. 2.9: Schematisch dargestellte Polarisationshysterese $P(E)$ ^[50] (links) und Dehnungshysterese $S(E)$ ^[51] (rechts) eines antiferroelektrischen Materials. E_k zeigt das kritische Feld an, bei dem sich die Dipole parallel ausrichten.

Relaxoren zeigen, anders als Ferroelektrika, bei $\epsilon(T)_{max}$ (an der Curie-Temperatur T_c) keinen scharfen Übergang von einer paraelektrischen zu einer ferroelektrischen Phase. Es ergibt sich ein breites Maximum $T_m(f)$, das eine starke Frequenzabhängigkeit aufweist. Für höhere Frequenzen verschiebt sich T_m zu höheren Temperaturen, die dielektrische Permittivität nimmt ab, die Flanke $T < T_{max}$ zeigt eine Frequenzdispersion.

Für Ferroelektrika gilt das Curie-Weiß Gesetz, das die dielektrische Permittivität und Temperatur linear miteinander verknüpft. Dieser lineare Zusammenhang gilt bei Relaxoren nur bei hohen Temperaturen, oberhalb der so genannten Burns-Temperatur T_d [52–54]. Unterhalb T_d kann das Verhalten mit einem quadratischen Curie-Weiß Gesetz beschrieben werden [55]. Die Polarisationshysterese ist sehr schmal und zeigt eher elektrostriktives Verhalten. Die Struktur erscheint isotrop und weist keine bis kaum remanente Polarisation auf [48, 54]. Es kommt bei T_m , anders als bei T_c , zu keiner strukturellen Phasenumwandlung.

Dieses Verhalten von Relaxoren beruht auf deren komplexer Mikrostruktur. Wird T_d unterschritten, so bilden sich lokal polare Nanoregionen (polar nanoregions – PNR) aus [52, 54]. Dieser Zustand wird als ergodischer⁴ Relaxorzustand bezeichnet. PNR sind korrelierte Dipole innerhalb einer Korrelationslänge von wenigen Elementarzellen [55]. Sie wechselwirken nicht miteinander, wachsen jedoch mit sinkender Temperatur. Ihre Nukleation und ihr Wachstum konnte anhand berechneter Paarverteilungsfunktionen aus Neutronendaten nachgewiesen werden [56]. Auch andere Methoden wie Röntgen- und Neutronenbeugung [57], Ramanspektroskopie [58] und NMR-Spektroskopie [59] konnte deren Existenz zeigen. An T_d , die einige hundert Grad oberhalb von T_c liegen kann, weicht der Brechungsindex von einem linearen Verhalten mit der Temperatur ab [52].

Mit sinkender Temperatur wachsen die PNR und ihr Volumen nimmt zu. Bei T^* fangen sie an miteinander zu koppeln [60], was zu Spannungen und somit einer starken akustischen Emission [61] und einer Änderung in der linearen Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter führt [62]. Bei T_m besitzen sie einen signifikanten Volumenanteil [59]. Unterhalb von T_m kann es zu zwei Phasenübergängen kommen. Ist der Volumenanteil der PNR ausreichend hoch, so bildet sich eine langreichweitige ferroelektrische Ordnung aus und es kommt zu einem diffusen „Relaxor-ferroelektrischen“ Phasenübergang bei T_c [55]. Ist der Volumenanteil nicht hoch genug, so frieren die PNR bei T_f in einen nichtergodischen (glasartigen) Zustand ein und das Material liegt als kanonischer Relaxor vor. Durch ein externes elektrisches Feld kann dieser Zustand in einen ferroelektrischen Zustand überführt werden [63]. Erst bei T_c stellt sich wieder der ergodische Zustand ein. Abbildung 2.10 zeigt den Verlauf für $\epsilon(T)$ für einen Relaxor mit Relaxor-ferroelektrischem Übergang (a) und einen kanonischen Relaxor (b). Die Mikrostrukturentwicklung ist in Abb. 2.11 schematisch skizziert.

⁴ Ergodischer Zustand bedeutet, dass die Mittelung über alle Zustände und die Mittelung eines Zustandes über die Zeit das selbe Ergebnis liefert. Hier bedeutet es, dass die Mittelung über alle PNR und die Mittelung eines PNR über die Zeit keine Vorzugsorientierung zeigt.

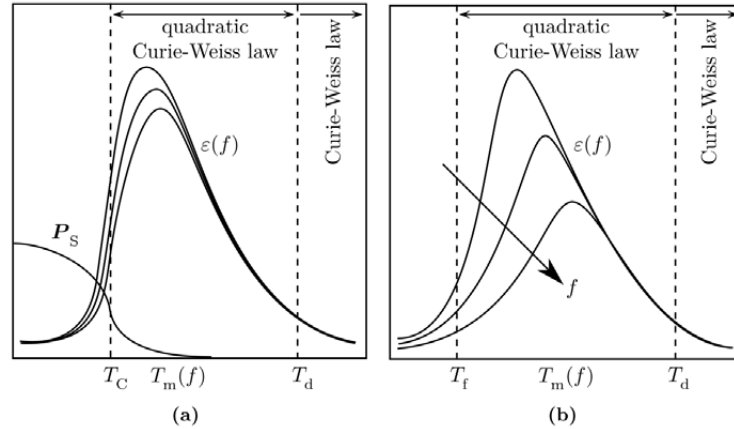


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der temperaturabhängigen dielektrischen Permittivität von Relaxoren^[64]. (a) zeigt den Verlauf für einen Relaxor mit einem Relaxor-ferroelektrischen Übergang. Spontane Polarisation (P_s) tritt schon oberhalb von T_c auf. (b) zeigt den Verlauf für einen kanonischen Relaxor. P_s tritt nur unter einem externen elektrischen Feld auf.

Die chemische Unordnung des Systems scheint eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Relaxoren zu spielen, da durch Substitution von Kationen Relaxorverhalten induziert werden kann^[54]. Weitere Informationen, auch zur Entstehung von PNR, sind den Publikationen von Cross^[54] oder Samara^[55] zu entnehmen. Beispiele für Relaxoren sind $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ oder PZT mit hohem Zr-Anteil und La-Dotierung >7 mol%.

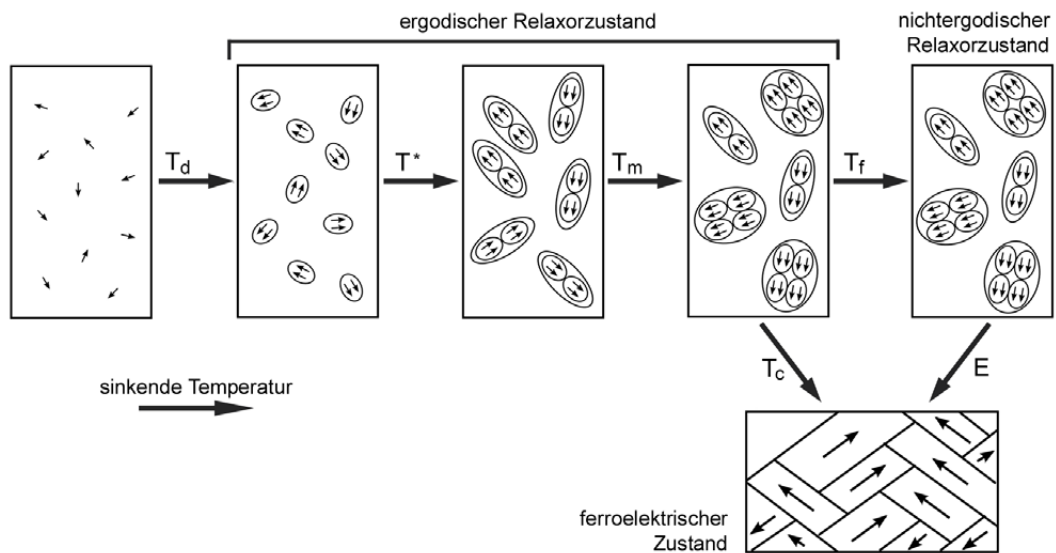


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Mikrostrukturentwicklung von Relaxoren nach Maier^[65]. Unterhalb T_d bilden sich polare Nanoregionen (PNR), das System liegt in einem ergodischen Relaxorzustand vor; bei T^* korrelieren sie miteinander; bei T_m besitzen sie ein signifikantes Volumen; je nach Volumenanteil bildet sich ein ferroelektrischer Zustand aus (unterhalb T_c), oder ein nichtergodischer Zustand (unterhalb T_f) für kanonische Relaxoren.

2.2 Bleifreie Piezokeramiken

2.2.1 Bleifreie Systeme allgemein

Unter den heutigen ferroelektrischen Funktionsmaterialien ist $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PZT) das kommerziell am weitest verbreitete Material. Es kann durch Zugabe geeigneter Dotierstoffe für die entsprechende Anwendung angepasst werden und eignet sich somit für ein weites Einsatzgebiet.

Im Jahre 2003 verabschiedete die Europäische Union (EU) die Richtlinie 2002/95/EG oder auch RoHS (Restriction of (the use of certain) Hazardous Substances – Beschränkung (der Verwendung bestimmter) gefährlicher Stoffe) ^[66]. Diese Richtlinie regelt den Einsatz von als höchst umweltgefährdend eingestuften Substanzen in der Elektronik, unter die auch grundsätzlich Blei fällt. Jedoch ist Blei in keramischen Elektronikbauteilen wie piezoelektrischen Bauteilen noch ausgenommen, so lange kein adäquater Ersatz verfügbar ist. Auch andere Länder planen ähnliche Richtlinien in Zukunft einzuführen ^[67].

Diese Pläne und Richtlinien gaben der Forschung an bleifreien Piezo- und Ferroelektrika, die den Platz von PZT einnehmen sollen, einen großen Schub. Grundsätzlich können zwei Gruppen bleifreier Ferroelektrika unterschieden werden: Materialien basierend auf der Perowskitstruktur, vor allem $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ und $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ -basierte Systeme, und nicht-perowskit Materialien wie Schichtstrukturen oder Wolfram-Bronze-Strukturen ^[68,69]. Im Weiteren wird nur auf Materialien mit Perowskitstruktur weiter eingegangen. Hier kommen vor allem verschiedene Oxide und Mischoxide basierend auf $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$, sowie verschiedenen Kombination der Mischoxide und verschiedenste Dotieratome zum Einsatz.

Im Folgenden wird auf einzelne Systeme und deren Eigenschaften und Struktur genauer eingegangen.

2.2.2 BaTiO_3

BaTiO_3 (BT) ist eines der ältesten bleifreien Materialien. Bei Zimmertemperatur liegt eine tetragonale Struktur vor. Die dielektrischen Eigenschaften sind gut, jedoch ist die Curie-Temperatur sehr niedrig, was den Einsatzbereich stark einschränkt. BT lässt sich sowohl als Keramik als auch als Einkristall synthetisieren. Insgesamt durchläuft BT drei Phasenübergänge ^[14]. Unterhalb -90°C liegt eine rhomboedrische Phase vor, die in eine orthorhombische Phase übergeht. Bei etwa 5°C erfolgt der Übergang in die tetragonale Struktur. Die Curie-Temperatur und somit der Übergang in die paraelektrische, kubische Phase liegt bei 120°C .

Ein großer Vorteil ist die relativ einfache Mikrostruktur. Es liegen breite, lamellare 90° - und 180° -Domänen vor. Diese Domänenstruktur, insbesondere die 90° -Domänen, können im Elektronenmikroskop ^[25] und auf Grund ihrer Größe auch im Licht- oder Polarisationsmikroskop ^[24] beobachtet werden. Dies macht BT zu einem idealen Modellsystem, für das verschiedene Domänenmodelle aufgestellt wurden ^[23,26] (siehe auch Abschnitt 2.1.3).

Unter elektrischem Feld konnte im Polarisationsmikroskop die Bewegung einer 90°-Wand induziert werden ^[70]. Hierzu ist eine kritische Feldstärke nötig. Häufiger werden jedoch neue, nadelförmige Domänen generiert, die dann parallel zur Domänenwand wachsen ^[17,71]. Je nach Feldstärke und Pulsdauer bleiben diese stabil oder ziehen sich wieder zurück. Dies konnte sowohl für 90°- als auch 180°-Domänen beobachtet werden. Auch beim Umpolen werden eher neue Domänen gebildet ^[17]. Dies wird mit einer hohen Wandenergie, auf Grund der geringen Domänenwandbreite, erklärt.

Die Struktur lässt außerdem Untersuchungen mittels konvergenter Elektronenbeugung zu ^[72], um die lokale Symmetrie und Polarisationsrichtung zu bestimmen. Ähnliche Untersuchungen an PZT sind auf Grund der Mikrostruktur, vor allem an der MPB, deutlich schwieriger ^[73].

BaTiO₃ wird als Additiv in anderen Mischoxiden verwendet, wie im nachfolgenden Abschnitt 2.2.4 beschrieben.

2.2.3 K_xNa_{1-x}NbO₃-basierte Systeme

K_xNa_{1-x}NbO₃ ist ein Mischoxid aus ferroelektrischem KNbO₃ und antiferroelektrischem NaNbO₃. Das System zeigt ein kompliziertes Zusammensetzungsdiagramm ^[67–69]. Bei Zimmertemperatur liegt eine orthorhombische ^[74–76] oder monokline ^[77,78] Struktur vor, die sich jedoch nur wenig voneinander unterscheiden. Bei x=0,5 (kurz KNN) zeigen sich erhöhte dielektrische Eigenschaften und ein Maximum im planaren Kopplungskoeffizienten, so wie ein breites Maximum in der dielektrischen Permittivität ^[76], was auf eine MPB hinweisen kann ^[75]. Jedoch wäre dieser Übergang von einer orthorhombischen zu einer anderen orthorhombischen Phase. Es zeigt sich keine Diskontinuität in den Gitterparametern, so dass die Annahme einer MPB noch unsicher ist ^[76]. Jedoch liegen mehrere polymorphe Phasenübergänge vor. Unterhalb 0 °C abhängig von x, tritt ein Übergang von orthorhombisch zu rhomboedrisch (T_{R-O}) auf ^[76], um etwa 200 °C ein Übergang von orthorhombisch nach tetragonal (T_{O-T}) und um 400 °C der Übergang zur kubischen Phase (T_c) ^[67,76,77]. Der gesamte Zusammensetzungsbereich zeigt facettierte Körner ^[76], wobei nur im Bereich von x=0,5 eine homogene Größenverteilung vorliegt. Es kommt nur vereinzelt zu abnormem Kornwachstum ^[77], abhängig von der Sintertemperatur ^[74]. Abseits dieser Zusammensetzung kommt es zu bimodalen Verteilungen und irregulären Korngrößenverteilungen ^[76]. Sowohl im Polarisationsmikroskop als auch im TEM wurden Domänenstrukturen gefunden, die auf 90°- und 180°-Domänen zurückgeführt wurden ^[77,78]. Außerdem treten facettierte Poren mit <100> orientierten Kanten auf ^[74].

Ein Problem des KNN-Systems ist die Probensynthese, die auf Grund der Flüchtigkeit der Alkalimetalle und unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten zu Zusammensetzungsinhomogenitäten, Phaseninstabilitäten oder schlechter Verdichtung führen ^[67,69,77]. Daher wird dieses System oft dotiert, beispielsweise mit CuO ^[69], um die Synthetisierbarkeit zu verbessern. Auch die dielektrischen Eigenschaften können gezielt beeinflusst werden. Verbindungen aus KNN und LiNbO₃ ^[79], BaTiO₃ (BT) ^[79], CaTiO₃ ^[80], LiSbO₃ ^[80] und/oder LiTaO₃ ^[81], mit Hauptanteil KNN, führen zu verbesserten Eigenschaften. Dies wird durch

die Verschiebung der polymorphen Phasengrenze T_{O-T} zu niedrigeren Temperaturen und der daraus resultierenden Koexistenz der beiden Strukturen erklärt. Durch die gezielte Texturierung von $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ – $LiNbO_3$ – $LiTaO_3$ ^[81] konnten Eigenschaften vergleichbar zu kommerziellem PZT erreicht werden.

2.2.4 Bi-basierte Systeme

Die in den letzten Jahren am intensivsten untersuchten bleifreien Systeme basieren auf $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$. Im Folgenden werden sowohl das Basissystem, als auch die wichtigsten Mischsysteme für diese Arbeit betrachtet.

Einkomponentige Systeme

$(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ (BNT) wurde das erste Mal von Smolenskii *et al.* ^[82] synthetisiert und charakterisiert. Röntgenbeugung zeigte eine kubische Struktur, die feldabhängige Polarisation jedoch eine nahezu rechteckförmige Hysterese. Dies spricht für ferroelektrische Eigenschaften. Die Curie-Temperatur liegt bei 320 °C. Die ferroelektrischen Eigenschaften sollen durch die elektronische Struktur von Bi^{3+} , die vergleichbar mit Pb^{2+} ist und ungepaarte 6s-Elektronen besitzt, stabilisiert werden. Durch die Wechselwirkung mit Sauerstoff bildet sich ein starkes Dipolmoment aus. Außerdem besitzt die Bindung einen teilkovalenten Charakter. Dies führt zu einer erhöhten Polarisierbarkeit des Gitters ^[83].

Temperaturabhängig zeigte ein BNT-Einkristall zwei Phasenübergänge ^[84], bei 520 °C einen Übergang von $Pm3m$ (hierbei handelt es sich wahrscheinlich eher um $Pm\bar{3}m$) nach $P4mm$, bei 260 °C einen Übergang von $P4mm$ nach $R3m$. Beide wurden auf Grund der Reflexaufspaltung der entsprechenden Reflexe, 400 bei tetragonal und 222 bei rhomboedrisch, identifiziert. Die dielektrische Permittivität zeigt temperaturabhängig zwei Maxima, deren Position frequenzabhängig ist und mit kleineren Frequenzen zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Es wird angenommen, dass die tetragonale Phase antiferroelektrisch ist und das erste Maximum in $\epsilon(T)$ den Übergang ferroelektrisch–antiferroelektrisch zeigt. Dies stützt sich auf die experimentellen Beobachtungen der Volumenabnahme beim Übergang kubisch–tetragonal, eines Minimums der Gitterverzerrung zwischen der tetragonalen und rhomboedrischen Phase, eines kleinen Maximums in $\epsilon(T)$, das den Zusammenbruch der Polarisation widerspiegelt und einem Toleranzfaktor von 0,92, bei dem eine antiferroelektrische Struktur favorisiert wird ^[84]. Jedoch zeigten sich keine zusätzlichen Reflexe in der Röntgenbeugung, die eine Zellmultiplizität anzeigen würden. Auch eine starke Dispersion in ϵ weist nicht auf eine antiferroelektrische Phase hin.

Raman-Untersuchungen wiesen in der tetragonalen Phase keine zusätzlichen Banden auf, die auf eine Zellmultiplizität und somit antiferroelektrische Ordnung hindeuten würden ^[85]. Das Spektrum ist sehr ähnlich und daher vielleicht isomorph zu tetragonalem $BaTiO_3$. Außerdem zeigen sich keine Anzeichen für eine geordnete Struktur in der kubischen Phase.

Vakhrushev *et al.* ^[86] konnten in der Neutronenbeugung keine Anzeichen für eine antiferroelektrische Ordnung finden. In der tetragonalen Phase liegen Überstruktureflexe vor, die eine Oktaederrotation um eine Achse widerspiegeln. Diese ändern sich beim Übergang zur rhomboedrischen Phase langsam zu Überstruktureflexen für eine Rotation um

alle drei Achsen. Zwischen 200 °C und 320 °C wird eine rhomboedrische „low temperature non-polar“ (LTNP) Phase angenommen, die sich in der tetragonalen Matrix bildet und mit ihr koexistiert. Unterhalb 200 °C geht sie in eine rhomboedrische ferroelektrische Phase über. Diese LTNP-Phase zeigt keine dielektrische Hysterese, jedoch beim Übergang ein Maximum in $\epsilon(T)$ und eine Anomalie im thermischen Dehnungskoeffizienten.

Unter der Annahme polarer, rhomboedrischer Bereiche in der LTNP-Phase kann das zeitabhängige Verhalten der dielektrischen Permittivität erklärt werden^[87]. Diese Regionen bilden sich beim Abkühlen erst aus, bzw. zerfallen beim Aufheizen, wenn ein Gleichgewicht eingestellt ist. Dies führt zu einer zeitabhängigen Änderung der dielektrischen Permittivität in diesem Temperaturbereich. Somit hängt das entsprechende Maximum in $\epsilon(T)$ nicht mit einer Phasenumwandlung, sondern mit der dynamischen Änderung der Größe der polaren Regionen zusammen^[87–89].

Eine systematische Neutronenpulverbeugungsuntersuchung im Temperaturbereich von -268 °C bis 600 °C wurde von Jones *et al.*^[90,91] durchgeführt. Es zeigten sich zwei Phasenübergänge mit breiten Übergangsbereichen. Oberhalb 540 °C liegt die kubische $Pm\bar{3}m$ -Phase vor.

Im Temperaturbereich 300–520 °C liegt die tetragonale $P4bm$ -Phase, mit einer $a^0a^0c^+$ -Oktaederverkippung und antiparalleler Kationenauslenkung entlang $[001]_{pc}$, vor. Die antiparallele Kationenauslenkung führt zu einem kleinen Dipolmoment, so dass die Phase als lokal nicht-polar oder ferrielektrisch bezeichnet werden kann. „Second harmonic generation“ (SHG) zeigt jedoch eine nicht-zentrosymmetrische Raumgruppe an. Die Oktaederverkippung und die damit verbundene Verdopplung der einfachen Perowskitzelle in a und b -Richtung zeigt sich in $\{00\}$ -Überstrukturreflexen, basierend auf der $2a \times 2b \times 2c$ Einheitszelle. Das $\frac{c}{a}$ -Verhältnis ergibt sich bei 400 °C zu 1,0014.

Die rhomboedrische $R3c$ -Phase kann im Bereich -268–320 °C detektiert werden. Es liegt eine $a^-a^-a^-$ -Oktaederverkippung mit paralleler Kationenauslenkung entlang $[111]_{pc}$ vor, bei der die A-Kationen bei tiefen Temperaturen nahezu doppelt so stark wie das Ti-Kation ausgelenkt sind. Hier zeigt sich die Oktaederverkippung in einer Verdopplung aller Achsen und $\{00\}$ -Überstrukturreflexen. Der rhomboedrische Winkel ergibt sich bei 20 °C zu 89,83°. In den Übergangsbereichen 255–400 °C und 500–540 °C wird eine Koexistenz der entsprechenden Phasen beobachtet.

Es gibt keine Anzeichen für eine langreichweitige Kationenordnung, eine kurzreichweitige Ordnung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Im Raman-Spektrum zeigt sich eine Mode bei 135 cm^{-1} die einer Schwingung mit beteiligten A-Kationen zugeordnet wurde^[92]. Diese kann im Falle von BNT als Kombination lokaler, chemisch unterschiedlicher Bereiche, Bi-reicher oder Na-reicher, interpretiert werden. Somit kann lokal eine chemische Ordnung vorliegen.

Auch Neutronenbeugung an Einkristallen liefert Hinweise auf lokale Ordnung^[93]. Diese zeigt sich in diffuser Streuung zwischen den Reflexen nah am Ursprung. Außerdem ist eine Reflexverbreiterung in Richtung $\langle 100 \rangle$ zu beobachten, was zu „L-förmigen“ Reflexen führt. Diese Reflexform konnte mit folgendem Modell erklärt werden: Es werden planare Defekte, ähnlich Guinier-Preston Zonen (GPZ) in Metalllegierungen, angenommen. Diese besitzen eine monokline Symmetrie mit einer A-Kationenauslenkung parallel zu $\langle 001 \rangle$. Sie liegen als Plättchen vor und sind in allen $\langle 001 \rangle$ -Richtungen orientiert. Das Gitter

innerhalb der GPZ verzerrt sich senkrecht zur Kationenauslenkung. Eine lokale chemische Ordnung ist von diesen Defekten entkoppelt.

Hochaufgelöste Neutronenbeugung zeigte jedoch, dass es sich nicht um eine einfache Reflexverbreiterung handelt, sondern dass sich Satellitenreflexe in der Verbreiterung befinden^[94]. Dies spricht gegen das Modell der GPZ, das nicht zu definierten Reflexen führt. Die Koexistenz einer weiteren Phase, rhomboedrisch, tetragonal oder orthorhombisch, die zusätzlich verspannt ist, könnte die Beobachtung erklären. Ihr Phasenanteil wäre jedoch sehr gering. Auch eine modulierte Phase könnte die Satellitenreflexe erklären. Diese könnte sich beim Phasenübergang tetragonal–rhomboedrisch einstellen, wenn die Mikrostruktur der tetragonalen Phase die Orientierung der rhomboedrischen Phase vorbestimmt.

Eine entsprechende transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung an BNT führten Dorcet und Trolliard^[95–98] durch. Bei Zimmertemperatur wurde das Oktaederkippsystem $a^-a^-a^-$ mit der zugehörigen Raumgruppe $R3c$ anhand der auftretenden $\frac{1}{2}\{000\}$ -Überstrukturreflexe bestätigt. Es zeigten sich lamellare und nadelförmige Domänen mit $\{110\}_{pc}$ und $\{100\}_{pc}$ -Domänenwänden. Außerdem wurde eine feine Strukturierung, meist in $\langle 100 \rangle_{pc}$, gefunden. Diese ist mit einer plättchenförmigen Phase mit dem Oktaederkippsystem $a^0a^0c^+$ verknüpft. Das System konnte ebenfalls basierend auf den $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR bestimmt werden. Die Reflexverbreiterung dieser Überstrukturreflexe lässt auf einen Größeneffekt schließen und spiegelt somit die plättchenförmige Struktur, mit einer Dicke von wenigen Nanometern, wider^[95]. Abbildung 2.12 zeigt die möglichen Orientierungsvarianten der tetragonalen Phase und die resultierenden Überstrukturreflexe. Liegen alle Varianten nebeneinander vor, so treten alle Überstrukturvarianten auf. Dies wird in $\langle 111 \rangle_{pc}$ -Zonenachsen beobachtet. Die Raumgruppe wird mit $P4bm$ angenommen, wobei $P4_2nm$ nicht ausgeschlossen werden kann. Somit liegt eine Phasenkoexistenz einer plättchenförmigen Phase des Kippsystems $a^0a^0c^+$ in einer Matrix des Kippsystems $a^-a^-a^-$ vor.

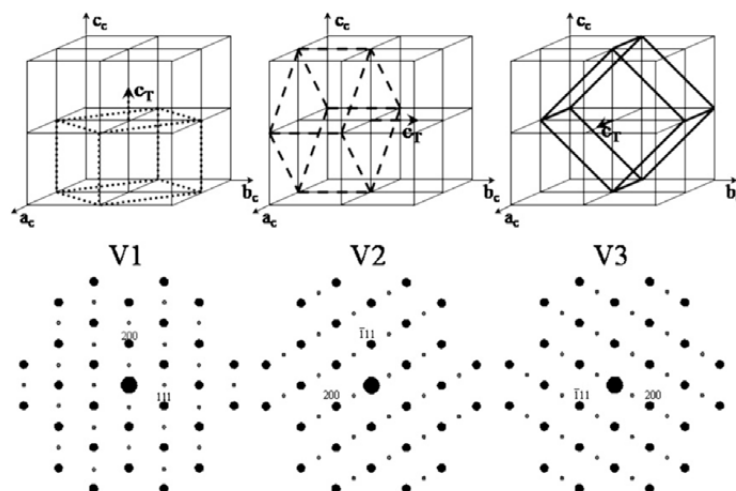


Abb. 2.12: Orientierungsvarianten der tetragonalen Zelle und entsprechende Beugungsbilder mit Überstrukturreflexen^[95].

Unter Temperatureinfluss verschwinden zwischen 200 °C und 230 °C die Domänen, der feine, streifige Kontrast nimmt jedoch bis 290 °C zu und verschwindet dann^[96,98]. Gleich-

zeitig sinkt die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR kontinuierlich, die Intensität der $\frac{1}{2}\{00e\}$ nimmt bis 480 °C zu und oberhalb wieder ab [96,97]. Zusätzlich treten im Temperaturbereich von 200 °C bis 370 °C stark elongierte $\frac{1}{2}\{0ee\}$ -ÜR in der $[001]_{pc}$ -Zone auf. Es wird eine Phase mit dem Oktaederkippsystem $a^-b^+a^-$ angenommen, das der Raumgruppe $Pnma$ entspricht [96,98]. Diese bildet sich aus der $\{100\}_{pc}$ -Domänenwand zweier rhomboedrischer Domänen, der Phasenanteil nimmt mit steigender Temperatur zu. Der Koexistenzbereich zwischen 200 °C und 290 °C wird als modulierte Phase bezeichnet. Auf Grund der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der rhomboedrischen und orthorhombischen Phase nimmt die Gesamtpolarisation mit zunehmendem Phasenanteil der orthorhombischen Phase ab und es bildet sich ein antiferroelektrischer Charakter in der modulierten Phase aus [96,98]. Erst zwischen 290 °C und 320 °C wird eine $Pnma$ -Phase angenommen. Oberhalb 370 °C wird von einer tetragonalen Phase ausgegangen, die rhomboedrische soll nicht stabil sein [97]. Jedoch stimmen die beobachteten Überstrukturreflexe nicht mit der $P4bm$ -Phase überein. Unter der Annahme paraelektrischer Phasen wurde das Modell einer lokalen $P4_2/mnm$ -Phase mit A-Kationenordnung entlang $[111]_{pc}$ und einer ungeordneten Matrix aus $P4/mbm$ aufgestellt. Beide weisen das Kippsystem $a^0a^0c^+$ auf. Auch nach dem Übergang in die kubische Phase bei 520 °C bleiben Bereiche in der tetragonalen Struktur gepinnt und wandeln sich erst langsam um.

Eine Röntgeneinkristalluntersuchung von Gorfman und Thomas [99] stellte die rhomboedrische Zimmertemperaturphase in Frage. Sie beobachteten Reflexaufspaltungen, die für eine rhomboedrische Symmetrie nicht erlaubt sind. Ein monoklines Modell zeigte die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR, der in der $R3c$ -Phase verboten, jedoch für eine C-zentrierte monokline Struktur erlaubt ist, erwies sich jedoch als umwegangeregt. Somit wird von einer Symmetrie niedriger als rhomboedrisch ausgegangen, die genaue Struktur ist jedoch unbekannt.

Zweikomponentige Systeme

Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen postulierten Takenaka *et. al* [100] für das Mischsystem $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) eine MPB bei $x = 0,06 - 0,07$ zwischen rhomboedrischem $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ und tetragonalem BaTiO_3 . Diese ist in einem Temperaturbereich zwischen 0 und 120 °C nahezu temperaturunabhängig. Für höhere Temperaturen liegt allerdings kein Phasenübergang in eine paraelektrische Phase [101] vor, wie bei PZT, sondern es bildet sich eine Phase, die als antiferroelektrische (AFE) bezeichnet wurde, aus. Dielektrische Messungen zeigten für eine Zusammensetzung nahe der MPB ein breites Maximum im Verlustfaktor und eine Schulter in der Permittivität. Diese werden meist als T_d bezeichnet und dem Übergang FE-AFE zugeschrieben. Das breite Maximum bei höheren Temperaturen in $\epsilon(T)$ spiegelt den Übergang AFE-PE wider und wird meist als T_m bezeichnet. $P(E)$ -Hysteresemessungen zeigten eine ferroelektrische Hysteresis für Zimmertemperatur und eine Doppelhysteresis bei höheren Temperaturen, was den antiferroelektrischen Charakter der Phase bestätigen soll. Dies wurde auch von Zhang *et al.* [102] angenommen. In Abb. 2.13 ist das aufgestellte Phasendiagramm bis 30 Mol-% BT zu sehen. Aus dem Vergleich mit $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$, das eine MPB bei höheren PbTiO_3 Gehalten zeigt, wurde eine Abhängigkeit der Lage der MPB vom Ionenradius der A-Kationen abgeleitet. Je größer der Ionenradius, desto geringer die benötigte Dotiermenge zur Bildung einer MPB.

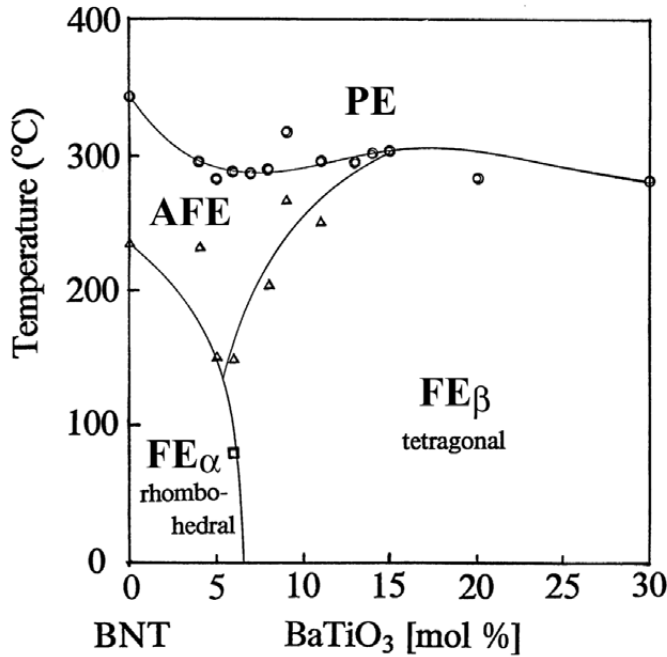


Abb. 2.13: Erstes Phasendiagramm von $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ nach Takenaka *et al.* ^[100].

Chu *et al.* ^[103] sowie Xu *et al.* ^[104] zweifeln jedoch an, dass eine antiferroelektrische Phase vorliegt, da abgesehen von der eingeschnürten Polarisationshysterese andere Methoden keinerlei Hinweise darauf liefern. Es wird von einem mikro-makro Domänenschalten ^[103], oder einer Wechselwirkung zwischen polaren und nicht-polaren Bereichen, die bei höheren Temperaturen koexistieren ^[104], ausgegangen.

Des Weiteren weist BNT-BT eine Frequenzabhängigkeit im Realteil und Imaginärteil der Permittivität auf ^[105,106]. Es liegt eine Dispersion auf der niedrigeren Temperaturseite für $\epsilon'(T)$ und auf der höheren Temperaturseite für $\epsilon''(T)$ vor, vergleichbar zu Relaxoren (siehe Abschnitt 2.1.5). Mit steigendem BT-Anteil nimmt die Dispersion zu, die Verschiebung zu höheren Temperaturen jedoch ab.

Im Gegensatz zu Ranjan und Dwiwedi ^[106] fanden Xu *et al.* ^[104] einen Einfluss der Kristallstruktur auf T_d . Auf der rhomboedrischen Seite ist T_d stark frequenzabhängig, auf der tetragonalen Seite wird der Übergang jedoch immer schärfer. T_m bleibt für alle Bereiche sehr breit.

Auch Hiruma *et al.* ^[107] betrachteten die Phasenübergangstemperaturen anhand dielektrischer Messungen. Allerdings verwendeten sie hierbei gepolte Proben, da diese schärfere Anomalien als ungepolte zeigten. Als T_d wird auch hier das erste Maximum im Verlustfaktor bezeichnet, T_m ist das breite Maximum der dielektrischen Konstante bei höheren Temperaturen ^[108]. Des Weiteren wird aus Impedanzmessungen eine Übergangstemperatur T_{R-T} eingeführt, die den Phasenübergang rhomboedrisch-tetragonal bezeichnen soll. Es ergibt sich ein leicht abgewandeltes Phasendiagramm zu Takenaka *et al.* ^[100], in dem weiterhin die beiden ferroelektrischen Phasen eingezeichnet sind, andere Phasenbereiche sind jedoch nicht näher spezifiziert ^[107].

Für Einkristalle konnte ebenfalls der Übergang von einer rhomboedrischen Struktur ($x \leq 0,055$) zu einer tetragonalen Struktur ($x \geq 0,055$) gefunden werden ^[109]. Für beide Bereiche wurden ferroelektrische Domänen beobachtet. Nahe der MPB wurden bei Proben gleicher Zusammensetzungen, im Rahmen der Messgenauigkeit, sowohl rhomboedrische als auch tetragonale Kristalle erhalten. Dies wurde auf mögliche geringe Konzentrationsunterschiede oder -gradienten, oder auch mögliche Kationenordnung während des Wachstums zurückgeführt. Für einen tetragonalen Kristall wurde ein Modell aufgestellt, das die experimentellen Röntgeneinkristallmessungen ausreichend gut wiedergab. Hierzu wurde eine primitive, kubische Zelle mit den doppelten Gitterparametern der einfachen Perowskitzelle aufgestellt, so dass sich vier nicht-äquivalente A-Atompositionen ergeben. Diese wurden folgendermaßen besetzt: 50% Ba – 50% Bi auf den Eckplätzen, 48% Na – 52% Bi auf den Kantenplätzen, 83% Na – 17% Bi auf den Flächenplätzen und 100% Bi im Zellzentrum. Dies ergibt $x = 0,0625$ und liegt somit nahe der MPB. Dieses Modell reproduzierte auftretende Überstrukturreflexe, die eine Verdopplung der Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen anzeigte. Eine vollständige Strukturklärung der Röntgeneinkristallmessungen war jedoch auf Grund der Domänenstruktur nicht möglich.

Ähnlich wie bei PZT sind in der Literatur unterschiedlich breite MPBs zu finden. Xu *et al.* ^[110] berichten aus Röntgenbeugung und Infrarotspektroskopie von einem Koexistenzbereich zwischen $0,04 < x < 0,08$, der graduell von rhomboedrisch nach tetragonal übergeht. Die Maximalwerte für die piezoelektrische Konstante und den elektromechanischen Kopplungsfaktor werden für unterschiedliche Zusammensetzungen gefunden, jedoch zeigt die Zusammensetzung $x = 0,06$ den besten Kompromiss für beide Werte. Die Breite der MPB wird mit unterschiedlichen Präparationsverfahren erklärt.

Rietveld-Verfeinerungen an Röntgenpulverbeugungsdaten bestätigten die rhomboedrische Struktur für Zusammensetzungen bis $x \leq 0,055$ ^[106]. Die Raumgruppe ließ sich zu $R3c$ bestimmen und ist somit identisch zur rhomboedrischen Phase in BNT. Der Kippwinkel der Sauerstoffoktaeder nimmt mit zunehmendem BT ab und verschwindet für $x = 0,06$. Oberhalb $x = 0,055$ wurde jedoch keinerlei Reflexaufspaltung beobachtet und somit nicht zwangsläufig eine tetragonale, sondern eine nahezu kubische Struktur angenommen. Sowohl Trujillo *et al.* ^[111], als auch Thomas *et al.* ^[94] nahmen für die rhomboedrische Seite eine Oktaederverkippung an. Sie gehen von einer sehr schwach tetragonal verzerrten Struktur auf der anderen Seite der MPB aus, die jedoch keine Oktaederverkippung aufweist.

Mittels TEM wurden Überstrukturreflexe vom Typ $\frac{1}{2}\{00e\}$ in der $[001]$ -Zone auf beiden Seiten der MPB gefunden ^[112]. Abhängig von der Zusammensetzung variiert die Intensität der Überstrukturreflexe bei Zimmertemperatur, bei rund 400 °C verschwinden sie nahezu vollständig. Da die Überstrukturreflexe sowohl bei langsamen, als auch sehr schnellen Abkühlen zurückkehren, wird eine Kationenordnung ausgeschlossen. Diese könnte sich in dieser Zeit nicht ausbilden. Außerdem würde die wahrscheinlichste Ordnung, eine Kochsalzstruktur, eine andere Sorte von Überstrukturreflexen erzeugen. Es wird eine Oktaederverkippung vom Typ $a^0a^0c^+$ angenommen.

Eine korrelierte Untersuchung mittels TEM und dielektrischen Messungen führten Ma *et al.* ^[113,114] im Bereich $0,04 \leq x \leq 0,11$ durch. Es wurden drei Übergänge bestimmt, T_d an der ersten Anomalie des Verlustfaktors, T_{RE} als der Punkt, an dem die Dispersion in der Permittivität verschwindet, und T_m am Maximum der Permittivität. Im Bereich zwischen T_d und T_{RE} liegt das Material als Relaxor vor. Für $x \leq 0,06$ und $x = 0,11$ weist T_d einen klaren Übergang aus, der unterhalb kaum Dispersion zeigt. Diese Zusammensetzungen liegen in einer ferroelektrischen Phase vor. Im Bereich $0,07 \leq x \leq 0,09$ zeigt sich nur eine breite Schulter mit deutlicher Dispersion, was auf eine Relaxorcharakteristik hindeutet. Der Vergleich mit der Mikrostruktur zeigt für die ferroelektrischen Bereiche feine Domänen und R3c-Symmetrie für $x < 0,06$ und lamellare Domänen und keine Überstrukturreflexe für $x > 0,11$. Es wird eine $P4mm$ -Struktur angenommen. Im Zwischenbereich liegt eine nanostrukturierte Mikrostruktur mit $\frac{1}{2}\{00c\}$ -ÜR vor, die der Phase $P4bm$ zugeordnet wird. Diese Phase wird als relaxor-antiferroelektrisch bezeichnet, da die antiparallelen Kationenauslenkungen zu einer nahezu antiferroelektrischen Struktur führen, die dielektrischen Ergebnisse jedoch auf eine Relaxorcharakteristik schließen lassen. In den Übergangsbereichen zeigen sich „Core-Shell“-Strukturen, für $x = 0,06$ eine $P4bm$ -Matrix mit Domänenbereichen der R3c-Struktur, für $x = 0,11$ eine $P4mm$ -Matrix mit lamellaren Domänen und Nanodomänenbereiche mit $P4bm$ -Struktur. Dies ist in einem Phasendiagramm zusammengefasst (siehe Abb. 2.14). Hieraus ergibt sich, dass die bisher angenommene MPB am Übergang R3c– $P4bm$ liegt.

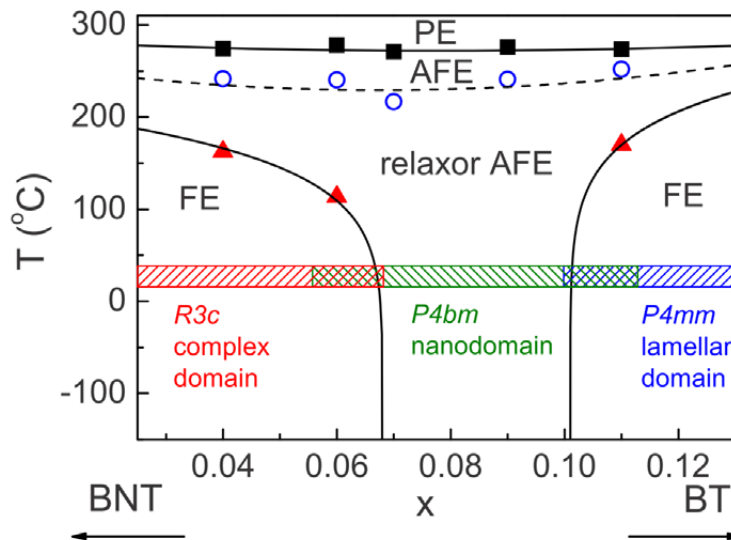


Abb. 2.14: Phasendiagramm von $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ nach Ma *et al.* ^[113,114].

In der Röntgenbeugung zeigte eine Zusammensetzung nahe der MPB, 0,93BNT–0,07BT, unter äußerem elektrischen Feld von 30 kV/cm eine Phasenumwandlung von pseudokubisch nach tetragonal mit einer starken Texturierung entlang der Feldrichtung ^[115]. Dies führt zur Ausbildung einer Domänenstruktur. Diese Phasenumwandlung ist irreversibel.

$(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ (BNT–BT–KNN) wurde das erste Mal von Zhang *et al.* ^[116] synthetisiert. Die Zusammensetzung 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN zeigte dabei eine unipolare Dehnung von 0,45 % bei 80 kV/cm. Die Dotierung mit KNN führt zur Zerstörung der langreichweitigen ferroelektrischen Ordnung und zu einer schwach antiferroelektrischen Phase. Die hohe Dehnung, die mit weichdotiertem PZT vergleichbar ist, wird auf eine feldinduzierte Phasenumwandlung von antiferroelektrisch nach ferroelektrisch zurückgeführt.

Eine detaillierte Untersuchung rund um diese ausgezeichnete Zusammensetzung wurde durchgeführt ^[117,118]. Abbildung 2.15 zeigt das Zusammensetzungsdiagramm für den Bereich $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$.

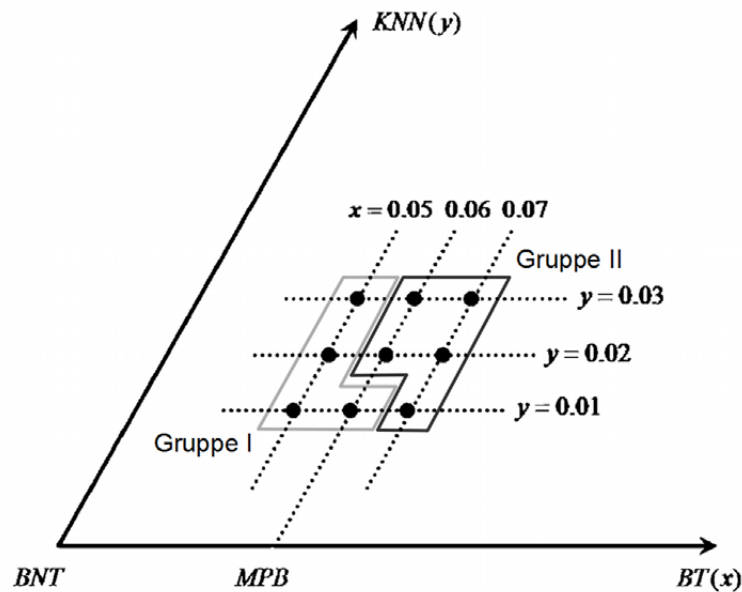


Abb. 2.15: Zusammensetzungsdiagramm des Systems $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ mit $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$ nach Zhang *et al.* ^[117].

Die ersten Röntgen- und TEM-Untersuchungen zeigten für alle Zusammensetzungen eine kubische Struktur und keinerlei Domänenstruktur oder Zweitphasen ^[117]. Anhand von Polarisations- und Dehnungshysteresemessungen können die Proben in zwei Gruppen eingeteilt werden: Gruppe I mit 0,94BNT–0,05BT–0,01KNN, 0,93BNT–0,05BT–0,02KNN, 0,92BNT–0,05BT–0,03KNN, 0,93BNT–0,06BT–0,01KNN und Gruppe II mit 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN, 0,91BNT–0,06BT–0,03KNN, 0,92BNT–0,07BT–0,01KNN, 0,91BNT–0,07BT–0,02KNN, 0,90BNT–0,07BT–0,03KNN. Gruppe I zeigt dabei eine ferroelektrische $P(E)$ und Schmetterlingshysteresis für $S(E)$, wohingegen Gruppe II eingeschnürte $P(E)$ und nahezu keine negative Dehnung in $S(E)$ aufweisen, jedoch hohe unipolare Maximaldehnungen auftreten. Daher wird Gruppe II eine antiferroelektrische Phase mit Anteilen einer ferroelektrischen Phase zugeordnet. Die Dehnung wird auch hier einer AFE–FE Phasenumwandlung unter Feld zugeschrieben.

Temperaturabhängig zeigen sich ein breites Maximum, T_m und eine frequenzabhängige Schulter in $\epsilon(T)$, T_d , vergleichbar zu BNT und BNT–BT ^[118]. T_d gibt den Übergang

FE zu AFE an, welcher für die Zusammensetzungen der Gruppe I zu höheren Temperaturen tendiert, T_m den Übergang AFE zu PE. Mit zunehmender Temperatur schnürt die Polarisationshysterese der Gruppe I immer weiter ein, bis sie eine ähnliche Charakteristik wie die Gruppe II zeigt. Mit weiter steigender Temperatur verschmälern sich beide $P(E)$ -Kurven. Abbildung 2.16 zeigt den Vergleich einer Zusammensetzung der Gruppe I, 0,93BNT–0,05BT–0,02KNN, und der Gruppe II, 0,91BNT–0,07BT–0,02KNN.

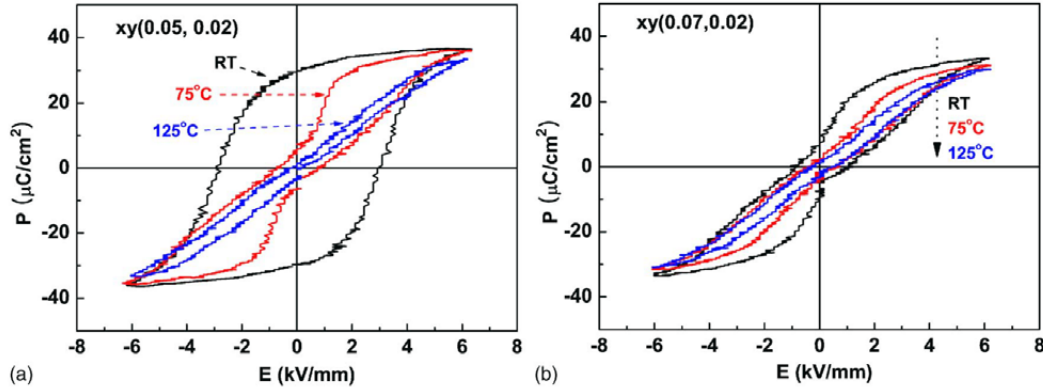


Abb. 2.16: Vergleich der temperaturabhängigen $P(E)$ für BNT-BT-KNN der Gruppe I (a) und II (b) ^[118].

Auch die Dehnungshysterese weist einen vergleichbaren Verlauf auf. Die negative Dehnung der Gruppe I nimmt ab und die maximale Dehnung bis zu einer bestimmten Temperatur zu. Erst dann nimmt die maximale Dehnung wieder ab, wie auch in Gruppe II, und die Hysterese wird schmaler (siehe Abb. 2.17). Die Übergangstemperaturen von einem FE-Verhalten hin zu einem AFE-Verhalten liegen jedoch unterhalb der bestimmten Depolarisationstemperaturen T_d . Dies gilt auch für die Zusammensetzungen der Gruppe II.

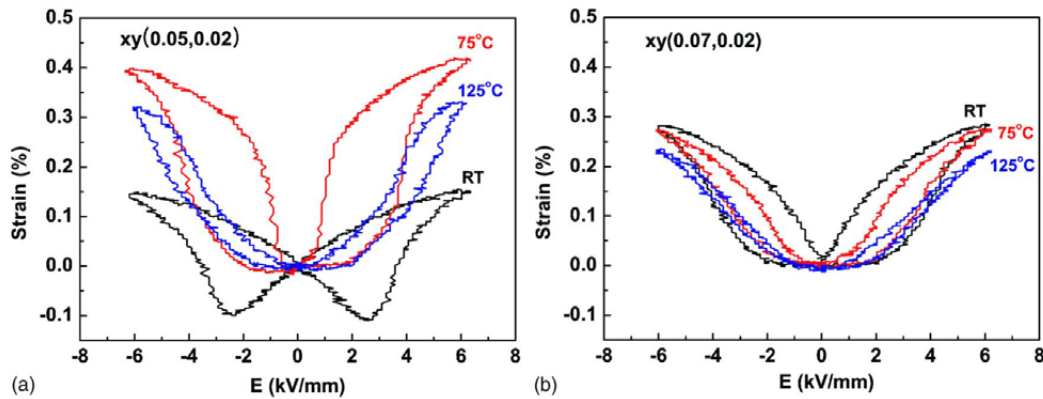


Abb. 2.17: Vergleich der temperaturabhängigen $S(E)$ für BNT-BT-KNN der Gruppe I (a) und II (b) ^[118].

Der Vergleich der unipolaren Dehnung für den ersten und zweiten Polungszyklus zweier Zusammensetzungen, 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN und 0,93BNT–0,06BT–0,01KNN, zeigt, dass die Gesamtdehnung bei Maximalfeld für beide Proben im ersten Zyklus sehr ähnlich ist ^[119]. Auf Grund der höheren remanenten Dehnung der Probe 0,93BNT–0,06BT–0,01KNN ist die Dehnung im zweiten Zyklus jedoch wesentlich geringer. Die Form der

Hysteresese der Probe 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN lässt auf eine reversible Phasenumwandlung schließen. Daher wird angenommen, dass die hohe Dehnung auf eine Kombination der intrinsisch hohen Dehnung des Materials und einer nicht-polaren Phase ohne Feld, die reversibel in eine ferroelektrische Phase übergehen kann, zurückzuführen ist. Nicht-polar (NP) bedeutet keine oder sehr geringe makroskopische Polarisierung.

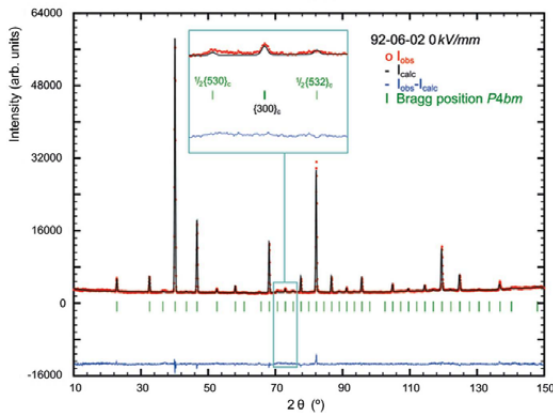
Die ferroelektrische Zusammensetzung 0,94BNT–0,05BT–0,01KNN zeigt im TEM eine Domänenstruktur, die für die nicht-polare Zusammensetzung 0,91BNT–0,07BT–0,02KNN nicht gefunden wurde^[120]. Des Weiteren zeigen sich deutlich $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR in der $\langle 110 \rangle$ -Zone, was auf eine $R3c$ -Struktur mit Oktaederverkippung, vergleichbar zu BNT, hinweist. In der nicht-polaren Zusammensetzung sind diese Überstrukturreflexe hingegen sehr schwach, dafür wurden $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR in der $\langle 100 \rangle$ -Zone gefunden. Diese ÜR geben jedoch keinerlei Hinweis auf eine antiferroelektrische Phase, wie vorher angenommen. Es wird eher eine relaxorähnliche Struktur vermutet.

Eine detaillierte Studie mit TEM-Untersuchungen und Röntgen-/Neutronenbeugung bestätigte beide Arten von Überstrukturreflexen^[121]. Eine nicht-polare Zusammensetzung, in diesem Fall 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN, zeigt im TEM starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR. Des Weiteren zeigen die Körner hauptsächlich einen körnigen Kontrast, vergleichbar mit klassischen Relaxormaterialien. Die kombinierte Verfeinerung mit Röntgen- und Neutronendaten führt zu einer tetragonalen Struktur mit der Raumgruppe $P4bm$ und einer Oktaederverkippung vom Typ $a^0a^0c^+$. Wie auch in BNT^[91] ist die Zelle sehr schwach verzerrt mit antiparallelen Kationenauslenkungen, die zu einer geringen Polarisierung führen. Die ferroelektrische Zusammensetzung 0,94BNT–0,05BT–0,01KNN zeigt hingegen im TEM starke $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR^[121], sowie Domänenkontrast innerhalb der Körner, identisch zu den Untersuchungen von Tan *et al.*^[120]. Die Röntgen-/Neutronendaten führten zu einem zweiphasigen Modell mit den Raumgruppen $R3c$ und $P4bm$. Die Zelle der tetragonalen Struktur ist identisch zu 92–6–2. Die rhomboedrische Struktur ist jedoch stärker verzerrt und weist eine deutliche Polarisierung auf, vergleichbar zu BNT^[91]. Die tetragonalen Überstrukturreflexe zeigen im TEM eine Reflexverbreiterung, die auf einen Größeneffekt zurückzuführen ist^[95]. Es wird somit in beiden Proben eine Phasenkoexistenz einer ferroelektrischen, rhomboedrischen Phase und einer nahezu nicht-polaren, tetragonalen Phase angenommen. Die Phasenanteile sind je nach Zusammensetzung entsprechend unterschiedlich.

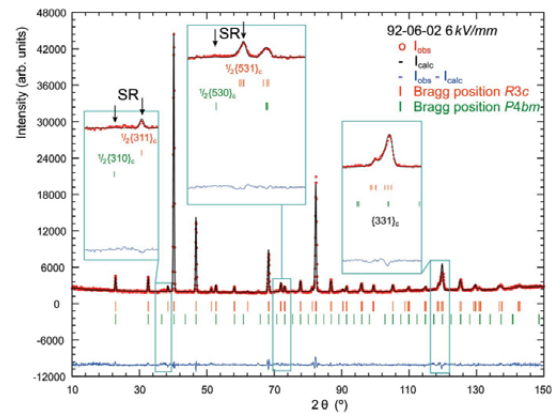
Die beiden Phasen müssen nicht homogen innerhalb eines Korns vorliegen. Schmitt und Kleebe^[122] konnten zeigen, dass in der Zusammensetzung 0,91BNT–0,06BT–0,03KNN innerhalb einer Matrix mit nanostrukturiertem Kontrast Bereiche mit Domänenkontrast auftreten können. Im Matrixbereich traten starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR im Elektronenbeugungsbild auf, im Domänenbereich hingegen starke $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR. Dunkelfeldabbildungen ermöglichten eine Zuordnung der entsprechenden Reflexe zu den Bereichen. Hier wurde auch die plättchenförmige Struktur der tetragonalen Phase sichtbar, die mit der Reflexverbreiterung der Überstrukturreflexe übereinstimmt.

Unter externem elektrischen Feld konnten Hinterstein *et al.*^[123] zeigen, dass es für 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN zu einer Phasenumwandlung von $P4bm$ nach $R3c$ kommt.

Abbildung 2.18 zeigt die Neutronendiagramme vor Anlegen des elektrischen Feldes (Abb. 2.18a) und danach (Abb. 2.18b). Die rein tetragonale Struktur geht bei 60 kV/cm in eine Koexistenz von tetragonaler (29 %) und rhomboedrischer (71 %) Struktur über. Dies ist sichtbar an den auftretenden Überstrukturreflexen. Es kommt nur zu einer leichten Verzerrung der tetragonalen Zelle, jedoch zu kaum einer Erhöhung der Polarisierung auf Grund der Atompositionen. Diese Phase nimmt praktisch nicht an der Polung teil. Es konnte somit strukturell der Übergang von einer nicht-polaren Phase in eine ferroelektrische Phase unter Feld gezeigt werden. Diese Phasenumwandlung ist für die Polarisierung der Probe verantwortlich.



(a) 0,92BNT-0,06BT-0,02KNN ohne Feld



(b) 0,92BNT-0,06BT-0,02KNN bei 60 kV/cm

Abb. 2.18: Vergleich der Neutronenbeugungsdiagramme 0,92BNT-0,06BT-0,02KNN mit (a) und ohne Feld (b) ^[123].

2.3 *In situ* Transmissionselektronenmikroskopie unter elektrischem Feld

In situ transmissionselektronenmikroskopische Experimente unter elektrischem Feld wurden bisher von nur wenigen Forschergruppen für die bleifreien Systeme BaTiO₃ [124–127] und KNbO₃ [128], sowie für die bleihaltigen PZT [129–131] und PMN-PT [129, 132–134] durchgeführt. Von besonderer Bedeutung ist die verwendete Elektrodengeometrie. In der Literatur sind zwei verschiedene Geometrien beschrieben [124, 125, 129], die im Folgenden näher erläutert werden.

Snoeck *et al.* [124] verwendeten eine Elektrodengeometrie, die ein elektrisches Feld nahezu parallel zum Elektronenstrahl erzeugt. Als Elektroden dienten hierbei zwei Kupferringe, zwischen die die gedimpelte und gedünnte Probe eingeklebt und kontaktiert wurde. Das erzielte Feld an der Probenperforation verläuft so nahezu parallel, was zu minimaler Probendrift und Ablenkung des Elektronenstrahls führt. Allerdings ist die tatsächliche Feldstärke am untersuchten Bereich unbekannt, da sie nicht aus der von außen angelegten Spannung berechnet werden kann. Im untersuchten BaTiO₃ konnte sowohl die Reaktion von 90° als auch 180°-Domänen auf das äußere elektrische Feld beobachtet werden. Da 180°-Domänen, anders als 90°-Domänen, nur ferroelektrische und nicht ferroelastische Energie besitzen, können diese leichter im Feld bewegt werden [124]. 90°-Domänen wachsen erst in Längsrichtung, da so an der Domänenspitze nur kleine Bereiche schalten müssen. Erst wenn die Wände durch Defekte gepinnt oder durch das gesamte Korn gewandert sind, kommt es zu einem Wachstum in Seitwärtsrichtung. Pinningzentren bewirken hierbei einen Memory-Effekt, der die Domänenkonfiguration nach Ausschalten des Feldes zurück in die Ausgangskonfiguration bringt. Die erhaltene Domänenkonfiguration ist ein Minimum aus elastischer und elektrischer Energie, sowie Domänenwandenergie. Die elastische Energie ist proportional zur Domänenbreite d , die Domänenwandenergie proportional zu d^{-1} [124].

Eine ähnliche Geometrie, jedoch mit einem halben Kupferring auf einer Seite, verwendeten Krishnan *et al.* [125, 128]. In einkristallinem BaTiO₃ und KNbO₃ wurde vor allem die Reaktion der 90°-Domänen untersucht. Es können dabei zwei Domänenbewegungen unterschieden werden. Zum einen eine Seitwärtsbewegung parallel zur Domänenwandnormalen mit einer Geschwindigkeit von 0,1–0,5 $\mu\text{m/s}$. Zum anderen eine „Reißverschluss“-Bewegung, bei der die beiden Domänenwände eine Spitze ausbilden und parallel zur Domänenwand, mit einer Geschwindigkeit von 1–50 $\mu\text{m/s}$, zusammen laufen. Unter homogenen Feldern wird die Seitwärtsbewegung initiiert, liegen inhomogene Felder, durch langreichweitige Verzerrungen oder Feldgradienten auf Grund geladener Pinningzentren, vor, so tritt die „Reißverschluss“-Bewegung auf. Geladene Domänenwände, die bei Ausbildung einer Spitze entstehen, können nach Krishnan leichter bewegt werden, ungeladene Domänenwände werden gepinnt. Daher wird die „Reißverschluss“-Bewegung häufiger beobachtet.

Senkrecht aufeinander treffende 90°-Domänenkonfigurationen können an der Kontaktstelle eine geladene oder ungeladene 180°-Wand ausbilden. Für die geladene Wand wird die Ausbildung einer Spitze energetisch bevorzugt sein, da so die Ladung über einen größeren Bereich verteilt wird. Bei einer ungeladenen Wand wird sie 45° gegenüber den anderen

90°-Wänden verdreht sein ^[135]. Ist die Komponente der Polarisationsvektoren senkrecht zur Domänenwand der aneinander grenzenden Domänen nicht konstant, so trägt die Wand eine Verschiebungsladungsdichte. Diese ergibt sich aus dem Winkel zwischen den beiden Polarisationsrichtungen, der für 90°-Domänen abhängig vom $\frac{c}{a}$ -Verhältnis ist, und der Verkipfung der Domänenwand zur idealen Wandposition. Unter einem elektrischen Feld und auf Grund der Ladungsdichte ergibt sich ein Druck an der Domänenwand, der für geladene Domänenwände bei kleinen Feldstärken schon ausreichend ist, um die Wand zu bewegen. Für ungeladene Wände ist die benötigte Feldstärke höher.

Im Gegensatz zu Snoeck und Krishnan realisierten Tan *et al.* ^[129, 130, 132–134, 136] eine Elektrodengeometrie, die ein E-Feld senkrecht zum Elektronenstrahl erzeugt. Auf die flache Seite einer einseitig gedimpelten Probe werden zwei halbkreisförmige Goldelektroden mit einem definierten Spalt aufgedampft. Der Spalt ist so positioniert, dass der gedünnte Probenbereich dazwischen liegt. Die Probe wird in einen modifizierten Heizhalter eingeklebt und mittels Platindraht kontaktiert. Der Vorteil dieser Geometrie ist die erhöhte Feldstärke im Vergleich zur parallelen Geometrie. Unter der idealisierten Annahme eines kreisförmigen Loches im Spalt zwischen den Elektroden und einem nicht leitfähigen Material im Loch, tritt eine Feldüberhöhung am Rande des Loches auf (Intensitätsfaktor 2) ^[137, 138]. Somit ist die Feldstärke am untersuchten Bereich doppelt so hoch wie aus der angelegten Spannung angenommen. Der Nachteil ist eine stärkere Ablenkung des Elektronenstrahls.

Mit dieser Elektrodengeometrie wurden verschiedene bleihaltige Ferroelektrika, sowohl dotierte PZT-Keramiken ^[129, 130] als auch kristallines PMN–PT ($0,65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,35\text{PbTiO}_3$) ^[129, 132–134], untersucht. An Mn-dotiertem PZT konnte an einer Rissspitze eine Polung bis in den eindomänigen Zustand beobachtet werden. Ohne Feld kehrte die Domänenkonfiguration zum Teil wieder zurück ^[129]. In einer kommerziellen PZT-Keramik konnte an Korngrenzen und Tripelpunkten eine Glasphase beobachtet werden, die sich unter elektrischer Zyklisierung erhitzt und Lücken und Poren ausbildet. Die dort initiierten Risse führen zu einem intergranularen Bruch ^[130]. Die Initiierung von Rissen an Poren konnte auch in kristallinem PMN–PT beobachtet werden ^[129]. Das Risswachstum verläuft hier entlang der Domänenwände, sobald ein Riss auf diese trifft ^[136].

Die untersuchte PMN–PT Probe zeigt große Bereiche mit lamellaren 90°-Domänen. Diese eignete sich, das Verhalten beim Aufeinandertreffen von nicht-parallelen Domänen bei Polung zu untersuchen ^[132–134]. Gezieltes vorheriges Polen stabilisiert bestimmte Domänenkonfigurationen. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass Domänenbereiche mit lamellarer a - a -Konfiguration (siehe Abschnitt 2.1.3) nach zyklischer Polung senkrecht zur Blickrichtung in mehrere orthogonale Domänenbereiche unterteilt wurden ^[132]. An den Bereichsgrenzen stoßen die Domänen aneinander oder durchdringen sich, Domänenspitzen werden seltener beobachtet. Günstig orientierte Domänen wachsen bis zum Kontakt mit einer Wand. Diese Kontaktstelle ist nun geladen und es kommt zum 180°-Schalten. Dabei wächst die günstiger orientierte Domäne durch die ungünstiger orientierte hindurch. Die zurückbleibende Ladung wird neu verteilt. Werden Bereiche, die hauptsächlich c -Domänen zeigen, senkrecht zur Blickrichtung gepolt, so erhält man a -Domänen in einer c -Matrix ^[133]. Auch hier kommt es zur Überschneidung von Domänen. Treffen zwei a -Domänen senkrecht aufeinander, so verformt sich die Wand und liegt nicht mehr in $\{101\}$. Es entstehen geladene Domänenwände. Wächst die eine Domäne durch die an-

dere, so können auf Grund von Spannungen beim Schalten Mikrorisse auftreten. Beim Aufeinandertreffen von einer a und c -Domäne bildet sich eine gerade Kontaktstelle aus, die Wand wird nicht verformt. Auch hier treten Spannungen auf, die durch Fehlstellen wie Stapelfehler abgebaut werden können ^[134]. Diese Fehlstellen sind unter dem Elektronenstrahl stabil. Somit ist es von entscheidender Bedeutung, welche Domänenkonfiguration vorliegt und in welche Richtung gepolt wird.

Dieses Verhalten konnte auch in BaTiO₃-Einkristallen beobachtet werden ^[126]. Es wurden entlang $\langle 010 \rangle$ hauptsächlich a - a -Domänen gefunden. Unter Feld, die Feldrichtung war senkrecht zur Polarisationsrichtung der meisten Domänen, wuchsen die besser zum Feld orientierten Domänen, die schlechter orientierten verschwanden. Außerdem nukleierten neue Domänen mit Polarisation nahezu parallel zum Feld. Dies geschah jedoch nicht direkt, sondern nach einigen Minuten unter konstantem Feld. Nach Ausschalten des Feldes stellte sich zum Teil die ursprüngliche Konfiguration wieder ein.

Ähnliches wurde bei niedrigen Feldstärken für eine Domänenkonfiguration gefunden, deren Großteil an Domänen eine Polarisationsrichtung antiparallel zur Feldrichtung aufwies ^[127]. Auch hier wuchsen erst die zum elektrischen Feld günstiger orientierten Domänen. Bei höheren Feldstärken kam es zu einer Nukleation schmaler Domänen über den Bereich der antiparallel orientierten Domänen. Unter konstantem Feld stellte sich ein eindomäniger Zustand ein. Durch das Domänenwachstum und dem damit verbundenen 90°-Domänenschalten, kommt es zu Spannungen. Diese können durch neue Domänen abgebaut werden. Kummulierte Ladungen, wie sie an geladenen Domänenwänden auftreten, können die Nukleation neuer Domänen begünstigen. Diese geladenen Wände können beim Aufeinandertreffen von Domänen entstehen.

In Sn-modifiziertem PZT (Pb_{0,99}Nb_{0,02}[(Zr_{0,55}Sn_{0,45})_{0,94}Ti_{0,06}]_{0,98}O₃) konnte der Übergang von einer antiferroelektrischen Phase in eine ferroelektrische Phase unter Feld mit der senkrechten Geometrie beobachtet werden ^[131]. Die antiferroelektrische Phase weist eine inkommensurable Struktur auf. Dies zeigt sich in Satellitenreflexen der Art $1/x\{110\}$, die auf Grund der Modulationswellenlänge auftreten. Diese Satellitenreflexe verschwinden unter Feld ab einer kritischen Feldstärke langsam, die Modulationswellenlänge ändert sich jedoch nicht. Es wird ein abrupter Phasenübergang in einigen Bereichen angenommen. Mit steigendem Feld nimmt der Anteil dieser ferroelektrischen Bereiche zu und somit die Intensität der Satellitenreflexe der antiferroelektrischen Phase ab.



3 Experimentelle Grundlagen und Durchführung

In diesem Kapitel sind sowohl verwendete Methoden allgemein beschrieben, als auch spezifische experimentelle Parameter dargestellt. Hierzu gehört die Synthese der Materialien und die Präparation der Proben. Da diese Arbeit in erster Linie auf Untersuchungen am Transmissionselektronenmikroskop basiert, wird diese Methode mit den wichtigsten Techniken erklärt. Der theoretische Hintergrund der Simulation von hochaufgelösten TEM-Aufnahmen wird dargestellt und die aufgestellten Strukturen und Durchführung der Simulationen erläutert.

Ebenso wird die verwendete Elektrodengeometrie der *in situ* TEM-Untersuchungen unter elektrischem Feld erklärt und diskutiert, sowie die verwendeten Mikroskope zusammengefasst.

3.1 Probensynthese und -präparation

Alle Zusammensetzungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Rödel („Nichtmetallische anorganische Werkstoffe“) von Dr. Wook Jo im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 595 („Elektrische Ermüdung in Funktionswerkstoffen“) synthetisiert. Die Zusammensetzung 94BNT–6BT wurde zum Vergleich mit Simulationen der TEM-Aufnahmen heran gezogen. Die Proben des Zusammensetzungsbereichs $(1-x-y)\text{BNT}-x\text{BT}-y\text{KNN}$ mit $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$ wurden sowohl im Ausgangszustand, als auch unter Temperatur und elektrischem Feld charakterisiert.

Für beide Systeme wurden die industriereinen Pulver von Bi_2O_3 (99,974%, ALFA AESAR[®]), Na_2CO_3 (99,5%, ALFA AESAR[®]), BaCO_3 (99,8%, ALFA AESAR[®]) und TiO_2 (99,9%, ALFA AESAR[®]), sowie für BNT–BT–KNN K_2CO_3 (99,0%, ALFA AESAR[®]) und Nb_2O_5 (99,9%, CHEMPUR[®]) entsprechend ihrer gewünschten Stöchiometrie abgewogen und 24 h in Ethanol in einer Kugelmühle homogenisiert. Das getrocknete Gemisch wurde bei 900 °C für 3 h kalziniert und anschließend erneut 24 h gemahlen. Aus dem Pulver wurden Grünkörper von 8 mm Durchmesser gepresst (70 MPa) und 3 h in einem abgedeckten Aluminatiegel unter einem entsprechenden Pulverbett bei 1150 °C gesintert. Bei der 94BNT–6BT Probe betrug die Sintertemperatur 1100 °C. Aus den erhaltenen gesinterten Scheiben wurden die Proben für die Elektronenmikroskopuntersuchungen präpariert.

Zur Korngrößenbestimmung wurden die Proben einseitig poliert (Diamantpaste, Körnung: 3 µm, 1 µm). Durch chemisches Ätzen können die Korngrenzen sichtbar gemacht werden. Die geeignete Ätzzeit wurde an einer Probe der Zusammensetzung 90–7–3 mittels Ätzreihe bestimmt. Verwendet wurde hierbei eine Lösung aus H_2O , 40%iger HCl und 40%iger HF in unterschiedlichen Konzentrationen und Ätzzeiten von 10 bis 60 s. Die besten Ergebnisse für die Korngrößenbestimmung lieferte eine Lösung aus 19 ml H_2O , 1 ml 40%iger HCl, 1 ml und 5 Tropfen 40%iger HF und eine Ätzzeit von 60 s.

Die TEM-Proben wurden auf eine Dicke von 130–160 µm geschliffen (Körnung: 30 µm, 15 µm, 6 µm) und poliert (Diamantpaste, Körnung: 3 µm, 1 µm). Mittels eines Ultraschallbohrers (GATAN Model 601 Ultrasonic Disc Cutter) wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm gebohrt und einseitig bis auf eine Dicke von 15–20 µm gedimpelt (GATAN Model 656/3 Precision Dimple Grinder und DIMPLER[®] D500i). Die Proben für die *in situ* Experimente unter elektrischem Feld wurden bei 400 °C für 30 min ausgeheizt, um durch die Präparation eingebrachte Spannungen abzubauen. Alle Proben wurden mittels Ar-Ionen beidseitig bis zur Perforation gedünnt (BALTEC Rapid Etching System 010, Gatan Dual Ion Mill 600, Fishione Instruments Model 1010). Von der Zusammensetzung 94BNT–6BT wurde ein kleines Stück auf eine Dicke von etwa 30 µm geschliffen, poliert und zur Stabilisierung auf eine Cu-Lochblende aufgeklebt. Diese Probe wurde beidseitig ionengedünnt und zur Verringerung von Aufladung im TEM mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedampft.

3.2 Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy – TEM) gehört zu den wichtigsten Methoden zur Untersuchung der Kristallstruktur und deren Änderungen. Besonders die Charakterisierung von Bereichen weniger Nanometer Größe ist eine Stär-

ke des TEMs. Hierbei macht man sich die kurze Wellenlänge der Elektronen zu Nutzen, die abhängig von der Beschleunigungsspannung ist und im Picometerbereich liegt. Somit können theoretisch Abstände deutlich kleiner der Atomabstände aufgelöst werden. Da jedoch die Linsenfehler der elektromagnetischen Linsen einen großen Einfluss auf das Auflösungsvermögen haben, sind derzeit mit Hilfe von Monochromatoren und Korrektoren Auflösungen von knapp unterhalb 1 Å möglich.

Ein Transmissionselektronenmikroskop ist vom Aufbau vergleichbar mit einem Lichtmikroskop. Es gibt eine strahlerzeugende Einheit, ein Objektivlinsensystem sowie ein Projektions- und Abbildungssystem. Die benötigten Elektronen werden entweder thermisch emittiert (Wolfram- oder LaB₆-Kathode) oder feldinduziert extrahiert (field emission gun (FEG) oder coldFEG). Die Art der Kathode beeinflusst vor allem den erreichbaren Strahldurchmesser sowie die Intensität. Über ein Kondensorlinsensystem kann der Elektronenstrahl auf die Probe parallelisiert werden, dies wird für die klassische Abbildung, wie auch Feinbereichsbeugung (selected area electron diffraction – SAED) benötigt. Oder der Strahl kann auf die Probe konvergiert werden, um konvergente Elektronenbeugung (convergent beam electron diffraction – CBED) zu betreiben. Die gebeugten und gestreuten Elektronen werden über die Objektivlinse erneut fokussiert und mittels dem Projektorlinsensystem auf dem Leuchtschirm oder anderen bildgebenden Systemen, wie CCD-Kamera (charged-coupled device) oder TV-Kamera vergrößert abgebildet. Hierbei wird entweder die hintere Brennebene der Objektivlinse zur Darstellung des Beugungsbildes, oder die hintere Abbildungsebene zur Darstellung der Abbildung projiziert. Im Folgenden sind die verschiedenen Abbildungsmodi nochmals genauer beschrieben.

3.2.1 Hellfeld und Dunkelfeld

In der Transmissionselektronenmikroskopie gibt es verschiedene Arten der Kontrasterzeugung: durch unterschiedliche Dicken des durchstrahlten Bereiches (Dickenkontrast), durch unterschiedlich streuende Bereiche (Streukontrast), sowie durch unterschiedlich beugende Bereiche (Beugungskontrast). Spricht man von einer Hellfeldabbildung (bright field – BF), so wird sowohl der ungebeugte Primärstrahl als auch gebeugte Strahlen zur Bilderzeugung heran gezogen. Durch die Wahl unterschiedlich großer Objektivblenden, die sich in der hinteren Brennebene der Objektivlinse befinden, kann der Beugungskontrast verändert werden. Stark beugende Bereiche bzw. Bereiche deren Beugungsreflexe außerhalb der Objektivblende liegen, erscheinen dunkel, nicht-beugende, schwach beugende sowie Bereiche, deren Beugungsreflexe innerhalb der Objektivblende liegen, erscheinen hell.

In der Dunkelfeldabbildung (dark field – DF) werden nur gebeugte Strahlen bzw. meist nur ein Reflex mittels der Objektivblende ausgewählt. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten: Zum einen die Objektivblende um den gewünschten Reflex zu zentrieren oder zum anderen den einfallenden Elektronenstrahl so zu verkippen, dass der gebeugte Strahl durch die auf der optischen Achse zentrierte Objektivblende fällt. Dadurch erscheinen Bereiche, die zu diesem Reflex beitragen hell, die übrigen Bereiche dunkel. Somit können auch Bereiche unterschiedlicher Kristallstruktur sichtbar gemacht werden.

3.2.2 Feinbereichselektronenbeugung

Strahlen werden nach Bragg (Formel 3.1) an geordneten Strukturen gebeugt, wenn sie eine Wellenlänge in der Größenordnung der Struktur besitzen.

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad (3.1)$$

Hierbei ist d der Netzebenenabstand, θ_B der Braggwinkel, n die Beugungsordnung und λ die Wellenlänge. Elektronen werden an Atomen sowohl elastisch als auch inelastisch gestreut, wobei nur die elastischen Streuprozesse für die Beugung von Bedeutung sind. Die Braggsche Beugungsbedingung im reziproken Raum wird durch die Ewaldkonstruktion geometrisch dargestellt. Sie zeigt die reziproken Gitterpunkte in Reflexionsstellung. Durch die kleine Wellenlänge der Elektronen ist der Radius der Ewaldkugel groß (Formel 3.2a) und somit können nach der Laue-Bedingung (Formel 3.2b) viele reziproke Gitterpunkte zur Reflexion kommen.

$$r = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2k} \quad (3.2a)$$

$$\vec{k} - \vec{k}' = n\vec{g} \quad (3.2b)$$

Hierbei ist \vec{k} der gebeugte und \vec{k}' der einfallende Wellenvektor, sowie $n\vec{g}$ ein ganzzahliges Vielfaches des reziproken Gittervektors. Da die Bragg-Bedingung streng nur für unendlich ausgedehnte Kristalle gültig ist und TEM-Proben nur eine geringe Dicke besitzen (wenige 10 nm), sind die Reflexe in Dickenrichtung nicht punktförmig sondern stäbchenförmig ausgedehnt. Reflexe, die nicht exakt die Bedingung erfüllen, können daher detektiert (Anregungsfehler) oder Reflexe mit einer Ausdehnung in eine Richtung aufgenommen werden (streaking). Strahlen, die die Probe unter gleichem Winkel verlassen, werden in einem Punkt in der hinteren Brennebene der Objektivlinse abgebildet und erzeugen dort das Beugungsbild (diffraction pattern – DP). Dieses kann entlang einer bestimmten kristallographischen Richtung in guter Näherung als planarer Schnitt durch das reziproke Gitter angenommen werden. Auf Grund der Krümmung der Ewaldkugel werden nicht nur Reflexe von Netzebenen der nullten Lauezone (zero order laue zone – ZOLZ), sondern auch Reflexe höherer Lauezonen (higher order laue zone – HOLZ) abgebildet.

Aus den Beugungsbildern lassen sich die Netzebenenabstände bestimmen. Mit dem Abstand der Reflexpunkte r , der Kameralänge L und der Annahme von kleinen Beugungswinkeln ergibt sich der Netzebenenabstand aus:

$$d = \frac{\lambda L}{r} \quad (3.3)$$

Mit den Netzebenenabständen und den Winkeln zwischen den Beugungsreflexen lassen sich die Beugungsbilder indizieren und die Zonen bestimmen. Es ist zu beachten, dass es durch die starke Wechselwirkung der einfallenden Elektronen mit den Atomkernen zu Mehrfachstreuung und Umweganregung kommen kann, die zonale oder integrale Auslöschungsregeln bei möglichen Umwegen außer Kraft setzen. Aus drei unabhängigen Zonen kann eine Orientierungsmatrix aufgestellt werden, die eine eindeutige Bestimmung der

Orientierung des Korns oder des Bereiches zulässt. Somit können auch Orientierungsbeziehungen zwischen Körnern oder Bereichen untersucht werden.

Hier zeigt sich die Stärke der Elektronenbeugung gegenüber der Röntgenbeugung (X-ray diffraction – XRD). Es ist zwar nicht möglich Netzebenenabstände oder Unterschiede in den Netzebenenabständen mit der selben Genauigkeit der XRD zu bestimmen, allerdings können Beugungsbilder kleiner Bereiche (einige Nanometer) aufgenommen und somit Nanopartikel oder einzelne Phasen untersucht und deren Kristallstruktur und kristallographische Ausrichtung bestimmt werden.

3.2.3 Konvergente Elektronenbeugung

Zur Untersuchung noch kleinerer Probenbereiche, oder zur leichteren Justierung von Zonenachsen, kann die konvergente Elektronenbeugung eingesetzt werden. Der Elektronenstrahl wird hierzu auf die Probe fokussiert und die hintere Brennebene der Objektivlinse abgebildet. Strahlen, die unter dem Braggwinkel θ_B auf eine Netzebene treffen, werden gebeugt und bilden einen Kosselkegel, welcher im Beugungsbild als Kikuchilinie sichtbar ist. Es existiert immer ein Linienpaar aus den unter θ_B gebeugten Elektronen und den unter $-\theta_B$ gebeugten. Die Projektion der Netzebene befindet sich in der Mitte zwischen diesen beiden Linien. Eine Zone ist eine Ebene, die von mehreren Netzebenen senkrecht geschnitten wird. Somit kann eine Zonenachse als Schnittpunkt mehrerer Kikuchilinen identifiziert werden. Bei kleiner Kameralänge erhält man in der konvergenten Beugung eines Probenbereiches eine „Karte“ aus Kikuchilinen, die eine Orientierung einer Zonenachse vereinfacht. Das Beugungsbild einer Zonenachse zeigt auf Grund des konvergenten Einfallstrahls Beugungsscheiben, die sich je nach Konvergenzhalbwinkel α (bestimmt durch die Kondensorblende oder den Mikroskopmodus) überschneiden (Kossel-Modus – Konvergenzhalbwinkel $>$ Braggwinkel) oder getrennt sind (Kossel-Möllenstedt-Modus – Konvergenzhalbwinkel $<$ Braggwinkel). Prinzipiell lassen sich auch aus diesem Beugungsbild, äquivalent zur SAED, Netzebenenabstände bestimmen. Allerdings wird die CBED häufig zur genaueren Bestimmung der Symmetrie der Zonenachse und somit zur Raumgruppenbestimmung heran gezogen. Auf Grund der dynamischen Beugung spiegelt die Intensitätsverteilung innerhalb der Beugungsscheiben die Symmetrie des Kristalls in Einstrahlrichtung wieder. Aus der Symmetriebestimmung mehrerer Kristallrichtungen lässt sich so die Raumgruppe ableiten.

3.2.4 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (high resolution transmission electron microscopy – HRTEM) beruht auf dem Phasenunterschied, den die wechselwirkenden Elektronen an den unterschiedlichen Atomsäulen in Einstrahlrichtung erfahren. Hierzu benötigt man sowohl den ungebeugten Primärstrahl als auch die gebeugten Strahlen einer Netzebenenschar. Dies kann über die Objektivblende realisiert werden. Diese beiden Strahlen interferieren in der Abbildungsebene. Es kommt zu Intensitätsvariationen, die auf entsprechende Beugungsvektoren und somit Netzebenenabstände zurück geführt und bei geeigneter Vergrößerung sichtbar gemacht werden können. Es ist allerdings zu beachten, dass natürlich nur Strukturen sichtbar werden können, die auch im Auflösungsvermögen

des Mikroskops liegen. Bei der Interpretation der Kontraste muss berücksichtigt werden, dass es durch die Überlagerung von Phasenkontrasten in unterschiedlichen Körnern zu Moiré-Effekten kommen kann. Diese können leicht als Netzebenenkontrast fehlinterpretiert werden. Bei Aufnahmen mit mehreren gebeugten Strahlen, deren zugehörige Netzebenenabstände im Auflösungsvermögen des Mikroskops liegen, ergibt sich ein Muster, dass die Lage der Atomsäulen in der Einfallrichtung repräsentiert. Da die Intensität abhängig von den Atomsorten, der Probendicke, der Wellenlänge, der sphärischen Abberation (C_s) und dem eingestellten Defokuswert des Mikroskops ist, kann nicht direkt auf die genaue Lage der Atomsäulen geschlossen werden. Dies muss mittels Simulation überprüft werden. Hierauf wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen.

3.3 Simulation hochauflösender TEM-Aufnahmen

Die Simulationsstudien wurden in Zusammenarbeit mit Silke Hayn und Melanie Gröting aus der Arbeitsgruppe von Prof. Karsten Albe („Materialmodellierung“) durchgeführt. Aus dieser Gruppe kamen die mittels Dichtefunktionaltheorie (density functional theory – DFT) berechneten Strukturen, die für die Simulation der hochauflösenden TEM-Aufnahmen verwendet wurden.

Um eine mögliche chemische Ordnung im System BNT–BT auf dem A-Platz zu untersuchen, wurden fünf Strukturen mit unterschiedlicher A-Platzbesetzung erstellt. Grundlage bildet die ideale, kubische Perowskitzelle (ABO_3), die eine $2 \times 2 \times 4$ Superzelle aufbaut. In dieser Superzelle sind die ursprünglichen A-Plätze von sieben Bi^{3+} , acht Na^+ und einem Ba^{2+} besetzt. Somit ergibt sich eine Zusammensetzung der Superzelle von $Bi_{0,4375}Na_{0,5}Ba_{0,0625}TiO_3$. Das Ungleichgewicht zwischen den Bi^{3+} und den Na^+ Kationen wurde durch ein zusätzliches Elektron und eine kompensierende Hintergrundladung ausgeglichen. Die erhaltene Zusammensetzung liegt nah an der vorgeschlagenen morphotropen Phasengrenze von 94BNT–6BT^[100]. Bei zwei der Strukturen wurden die A-Plätze zufällig besetzt. Diese sind mit statNa1 und statNa2 bezeichnet. Die anderen drei Zellen sind nach einer vorgeschlagenen chemischen Ordnung von Chiang *et al.*^[109] besetzt (siehe Abschnitt 2.2.4). Diese sind mit F1E123, F3E135 und F5E156, nach der Besetzung der flächenzentrierten Plätze (F1–F6) und der kantenzentrierten Plätze (E1–E6) der A-Kationen, bezeichnet. Die Bezeichnung der Atomplätze (Abb. 3.1a) und die fünf verschiedenen Besetzungen (Abb. 3.1b) sind in Abb. 3.1 dargestellt. Abbildung 3.1b zeigt hierbei nur die A-Atome. Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programm VASP^[139] (Vienna ab initio simulation package) unter Verwendung der lokalen Dichtenäherung und projizierten erweiterten Wellen-Pseudopotenzialen^[140] durchgeführt. Eine nähere Beschreibung der Berechnungen findet sich in der Dissertation von Silke Hayn^[141]. Alle fünf Strukturen wurden strukturell relaxiert, wobei sowohl die Atompositionen als auch die Gitterparameter freigegeben waren. Die so erhaltenen zehn Modellstrukturen, unrelaxiert und relaxiert, wurden zur Simulation der TEM-Aufnahmen heran gezogen.

Wie schon im Abschnitt 3.2.4 kurz beschrieben, beruht der Kontrast in HRTEM-Aufnahmen auf dem Phasenunterschied, den die Elektronenwellen auf dem Weg durch die Probe erfahren. Hierzu werden im Folgenden einige theoretische Betrachtungen und die Überleitung zur Simulation solcher Bilder vorgestellt:

Nimmt man eine ausreichend dünne Probe an und vernachlässigt inelastische Beugungs- und Absorptionseffekte, so kann die Phasenänderung einer einfallenden Elektronenwelle

und man kommt zur schwachen Phasenobjekt-Näherung (weak-phase-objective approximation – WPOA). Diese Näherung ist sehr limitiert und gilt beispielsweise für einzelne, schwere Atome nicht. Nimmt man jedoch an, dass die WPOA gilt, so ergibt sich die Wellenfunktion der Abbildung aus einem Zusammenhang mit dem projizierten Potential und einer Verschmierung der Transmissionsfunktion durch die Objektlinse. Diese Verbreiterungsfunktion (spread function) ist von der Art:

$$t(xy) = \cos(xy) + i \sin(xy) \quad (3.6)$$

Über eine Faltung dieser Funktion mit Formel 3.5a erhält man die Wellenfunktion

$$\psi(xy) = [1 - i\sigma\phi_t(xy)] * t(xy) \quad (3.7)$$

und durch die Multiplikation mit der komplex-konjugierten Wellenfunktion die Intensität

$$I(xy) = |[1 - i\sigma\phi_t(xy)] * [\cos(xy) + i \sin(xy)]|^2 \quad (3.8a)$$

$$I(xy) = 1 + 2\sigma\phi_t(xy) * \sin(xy) \quad \text{wenn } \sigma\phi_t(xy) \ll 1 \quad (3.8b)$$

mit $\sin(xy)$ für den Imaginärteil der Verbreiterungsfunktion. Unter Annahme der WPOA ergibt sich für die Linsentransferfunktion $T(u)$:

$$T(u) = A(u)E(u)2 \sin \chi(u) = A(u)E(u)2 \sin \left(\pi \Delta f \lambda u^2 + \frac{1}{2} \pi C_S \lambda^3 u^4 \right) \quad (3.9a)$$

$A(u)$ steht für die Aperturfunktion, die abhängig vom Durchmesser der Blende alle Ortsfrequenzen u (in nm^{-1}) größer des Blendenradius abschneidet, $\chi(u)$ gibt die Phasenverschiebung aufgrund der Objektlinse an, $E(u)$ ist die so genannte Hüllkurvenfunktion (envelope function). Die Phasenverschiebungsfunktion ist zum einen beeinflusst vom Defokus (Δf) und zum anderen von der sphärischen Aberration (C_S). Trägt man $T(u)$ gegen u auf (meistens eher $\sin \chi$ gegen u), so erhält man eine Kurve, die das Auflösungsvermögen des Mikroskops charakterisiert (Abb. 3.2). Die Kurve beginnt bei Null und fällt erst ab (dominiert durch Δf). Danach steigt sie wieder an, schneidet die x-Achse bei einem Wert u_1 und pendelt dann zwischen positiven und negativen Werten für $T(u)$. Aufgrund partieller Kohärenz nimmt $T(u)$ immer weiter ab und wird schließlich Null (Einfluss der Hüllkurvenfunktion $E(u)$). Der Bereich von Null bis u_1 gibt an, für welche Ortsfrequenzen Abbildungen relativ einfach interpretierbar sind, da die Phase nahezu gleich ist und somit alle Atome in einem Kristall als schwarze oder alle als weiße Flecken erscheinen. Andernfalls erhält man eine Mischung aus schwarzen und weißen Flecken, die nicht direkt interpretierbar sind. In der Literatur wird $T(u)$ oft als Kontrasttransferfunktion (contrast transfer function – CTF) bezeichnet. Dies ist nicht ganz korrekt, auch wenn $T(u)$ nahe verwandt mit der CTF ist. Identisch sind die beiden nur für inkohärentes Licht, wie es bei der Lichtmikroskopie der Fall ist, nicht jedoch für kohärentes, wie hier angenommen. Daher wird $T(u)$ als (Objektiv-)Linsentransferfunktion bezeichnet. Scherzer gab für gegebenes C_S einen Defokus für maximales u an:

$$\Delta f_{Sch} = - \left(\frac{4}{3} C_S \lambda \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

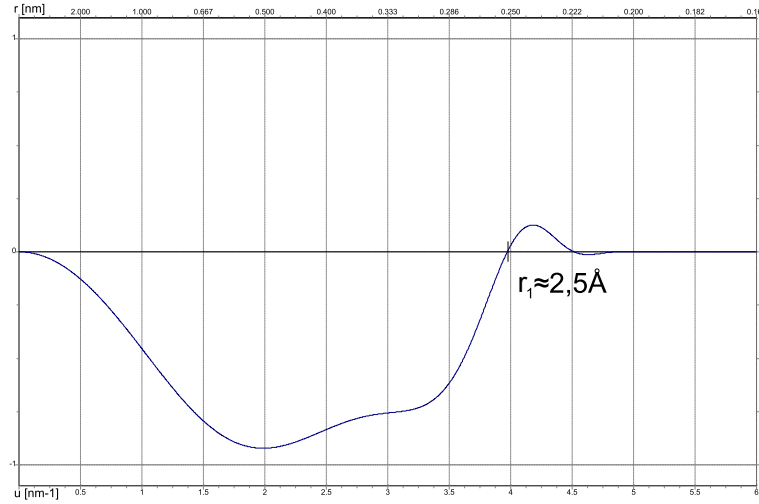


Abb. 3.2: Sinus der Phase der Linsentransferfunktion für das CM 20 ST (FEI™), berechnet mit dem Programm CTFEXPLORER^[143]. Verwendet wurden für $C_s = 1,35 \text{ mm}$ und für $\Delta f = 67 \text{ nm}$.

Unter dieser Bedingung ergibt sich u zu:

$$u_{Sch} = 1,51 C_s^{-\frac{1}{4}} \lambda^{-\frac{3}{4}} \quad (3.11)$$

und somit das Auflösungsvermögen bei Scherzer-Defokus:

$$r_{Sch} = 0,66 C_s^{\frac{1}{4}} \lambda^{\frac{3}{4}} \quad (3.12)$$

Es ist nochmals anzumerken, dass diese Betrachtungen zur Veranschaulichung der WPOA, also sehr dünne Proben und schwach streuende Objekte, gezeigt sind. Für dickere Proben bzw. stark streuende Objekte wird die Betrachtung komplizierter. Berücksichtigt man seitliche Streuung (Fresnel-Beugung), so erweitert sich die Wellenfunktion zu:

$$\psi(xy) = i \frac{\exp[-ikR]}{R\lambda} \left\{ \psi_1(xy) * \exp \left[\frac{-\pi i(x^2 + y^2)}{R\lambda} \right] \right\} \quad (3.13)$$

wobei R für einen Abstand in z -Richtung steht. Somit kann man grob sagen, dass eine Elektronenwelle, die durch ein Material läuft, auf zwei Arten beeinflusst wird. Zum einen ändert sich die Phase auf Grund des bestehenden Potentials im Material, zum anderen streut die Welle durch Fresnel-Beugung lateral. Nimmt man nun an, dass diese beiden Effekte sukzessiv einmal pro dünnem Abschnitt senkrecht zur Dicke ablaufen und die Dicke dieser Abschnitte (Δz) gegen Null geht, so sollten die Prozesse richtig wiedergegeben sein und man kommt zur so genannten Multislice-Methode (Abb. 3.3). Für jeden Abschnitt ergibt sich ein projiziertes Potential mit einer Transmissionsfunktion:

$$q_n(xy) = \exp[-i\sigma\phi_n(xy)] \quad (3.14a)$$

$$\text{mit} \quad \phi_n(xy) = \int_{Z_n}^{Z_n+\Delta z} \phi(xyz) dz \quad (3.14b)$$

Die Fresnel-Beugung wird durch Faltung mit der Ausbreitungsfunktion (Formel 3.15) berücksichtigt, welche über den Abstand Δz zwischen den Abschnitten wirkt. Somit ergibt sich:

$$p(xy) = \exp \left[\frac{-\pi i (x^2 + y^2)}{\Delta z \lambda} \right] \quad (3.15)$$

und für die Wellenfunktion nach dem n ten Abschnitt:

$$\psi_n(xy) = [\psi_{n-1}(xy) * p_n(xy)] \cdot q_n(xy) \quad (3.16)$$

Somit erhält man durch wiederholte Faltung und Multiplikation (Formel 3.16) die austretende Wellenfunktion an der Unterseite der Probe, beginnend mit der einfallenden Welle:

$$\psi_0(xy) = \exp [2\pi i (u_0 x + v_0 y)] \quad (3.17)$$

Dies ist der Realraum-Ansatz (real-space approach), da sich $\psi_n(xy)$, $p_n(xy)$ und $q_n(xy)$ auf den Realraum beziehen. Es ist auch möglich, die Berechnungen über Fourier-Transformationen (fast fourier transformation – FFT) oder im reziproken Raum (reciprocal-space approach) durchzuführen. Die Berechnungen sind abhängig vom verwendeten Programm und der Rechenleistung des Computers. Die Ergebnisse sind qualitativ dieselben.

Eine zweite Möglichkeit zur Berechnung der Wellenfunktionen ist der Blochwellen-Ansatz (bloch wave approach), da Elektronenwellen in periodischen Materialien als Blochwellen beschrieben werden können. Diese Methode ist jedoch gegenüber der Multislice-Methode rechenintensiver und wird daher eher bei hochsymmetrischen, perfekten Systemen verwendet. Daher wird hier nicht weiter darauf eingegangen. Näheres findet sich im Buch von Buseck^[144] oder Williams^[145].

Wie man in obigen Ausführungen sehen kann, spielen mehrere Faktoren in die Berechnung der Wellenfunktionen und am Ende der Intensitäten in der Abbildung hinein. Im projizierten Potential steckt die Kristallstruktur, mit den Gitterparametern, Atompositionen, Atomformfaktoren und auch die Dicke der Probe. Das Mikroskop selbst beeinflusst die Transmissionsfunktion und die Linsentransferfunktion. Somit sollten Parameter wie die Aberrationen, chromatische Aberration (C_C) und sphärische Aberration (C_S), die Wellenlänge und der Defokus bekannt sein. Hat man nun eine bekannte Struktur und ein bekanntes Mikroskop, so sind fast alle Parameter festgelegt. Unbekannte oder nicht exakt bestimmte Größen einer experimentellen HRTEM-Aufnahme sind jedoch die Probendicke und der Defokus. Daher werden Intensitätsmuster für mehrere Dicken- und Defokuswerte simuliert (Dicken-Defokus-Karten) und mit den experimentellen Aufnahmen verglichen.

Die zehn berechneten Strukturen wurden als primitive P1 Zellen in das Programm JEMS^[146] eingegeben. Die Gitterparameter sowie die 80 Atompositionen wurden aus den Berechnungen übernommen. Für alle Atome wurde ein globaler isotroper Temperaturfaktor vorgegeben, für die Absorption wurden die tabellierten Werte innerhalb des Programms verwendet. Für die Atomformfaktoren wurde auf die ebenfalls tabellierten Werte nach Doyle-Turner^[147] zurück gegriffen. Da die simulierten Bilder mit den experimentellen des Philips CM20 ST verglichen werden sollten, wurden die entsprechenden Mikroskopparameter für $C_S = 1,35$ mm, $C_C = 2,2$ mm und die Energieverschmierung (energy

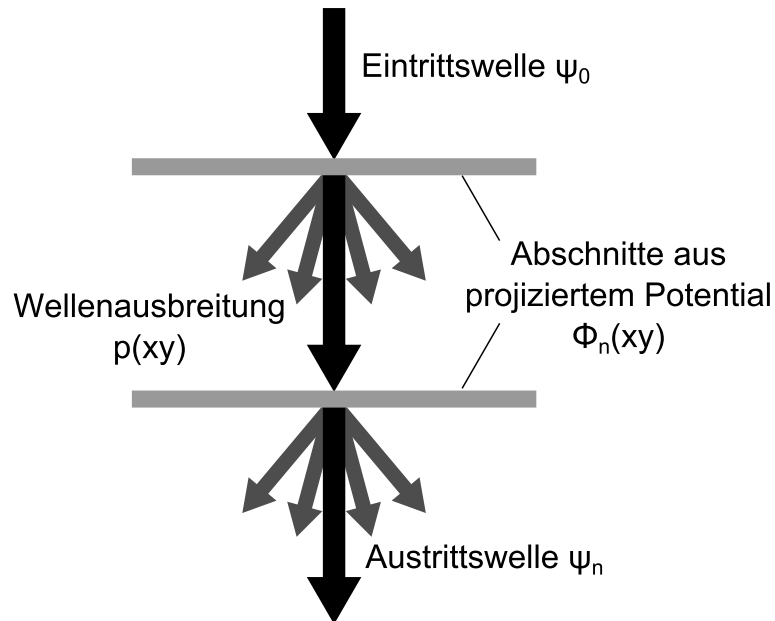


Abb. 3.3: Skizze zur Multislice-Methode. An jedem Abschnitt aus dem projizierten Potential über Δz ergibt sich eine Transmissionsfunktion. Der Einfluss der Fresnel-Beugung wird über die Ausbreitungsfunktion $p_n(xy)$ berechnet. Somit ergibt sich die austretende Wellenfunktion über Formel 3.16.

spread = 1,6 eV) eingegeben. Da es sich um ein LaB₆-Gerät handelt, wurde als Beleuchtungsmodell die „Envelope“-Einstellung verwendet, die eine partiell kohärente Beleuchtung simuliert. Die Defokusverschmierung (defocus spread) wurde mit 17,6 nm gewählt, der halbe Konvergenzwinkel mit 1 mrad. Die $2 \times 2 \times 4$ Superzellen wurden auf $4 \times 4 \times 4$ erweitert, um leichter verschiedene Einfallsrichtungen des Elektronenstrahls simulieren zu können. Für alle Strukturen wurden die $\langle 100 \rangle$ Zonenachsen in verschiedenen Dicken (bis 30 Superzellen \cong 78 nm) und Defokus (-60 nm bis +80 nm) mittels Multislice simuliert.

3.4 *In situ* Transmissionselektronenmikroskopie unter elektrischem Feld

Für die *in situ* E-Feld Experimente wurden mittels einer Bedampfungsmaske Au-Elektroden mit einer Dicke von wenigen μm auf die ungedimpelte Oberfläche aufgedampft (DENTON Vacuum DV-502A und EDWARDS Auto 306). Die Maske erzeugt halbkreisförmige Elektroden mit einem definierten parallelen Spalt d von 200 oder 250 μm Breite. Die Probe wurde mit einem Isolationslack (GC ELECTRONICS Red Insulating Varnish) in den modifizierten Doppelkipphalter von GATAN (modifiziertes Modell 646) eingeklebt. Hierbei wurde der Spalt so orientiert, dass er sich parallel zur α -Kippachse des Goniometers befindet. So kann im TEM der Verlauf des Spalts und somit die Richtung des elektrischen Feldes bestimmt werden. Der Halter besitzt zwei elektrische Durchführungen, die es erlauben, von außerhalb des TEMs eine Spannung anzulegen. Die beiden Elektroden wurden mit dünnen Pt- oder Cu-Drähten und leitfähigem Epoxyd (CHEMTRONICS® CircuitWorks®) an den Kontakten der Durchführungen fixiert. Abbildung 3.5a zeigt eine eingebaute und kontaktierte Probe. Die α -Kippung ist im Bereich von $\pm 25^\circ$ möglich, die β -Kippung ist auf Grund der Kontaktierung stark eingeschränkt. Um die Kontakte und die Probe nicht zu beschädigen, wurde hier nur um wenige Grad gekippt. Somit ist die Orientierung einzelner Körner entlang geeig-

neter Zonenachsen nur eingeschränkt möglich. Vor jedem Experiment wurde mittels eines Multimeters überprüft, ob es zu einem Kurzschluss während der Kontaktierung gekommen ist. Die vorher verwendete Elektrodengeometrie I beruhte auf Cu-Lochblenden, die als Elektroden oberhalb und unterhalb der Probe positioniert wurden (siehe Abb. 3.4a). Das so erzielte elektrische Feld verläuft nahezu parallel zum einfallenden Elektronenstrahl. Allerdings ist die erreichte Feldstärke an den zu untersuchenden Bereichen der Probe geringer als die für eine Plattenkondensatorgeometrie berechnete Feldstärke. Dies wird auch in der Finite-Element-Berechnung mittels ANSYS deutlich (Abb. 3.4b). Die angelegte Spannung beträgt hier 780 V bei einem Abstand von 110 μm , was im Idealfall eine Feldstärke von knapp über 70 kV/cm erzielen sollte. Durch den Abstand der Elektroden zum zu untersuchenden Bereich fällt die Feldstärke unter die Hälfte ab.

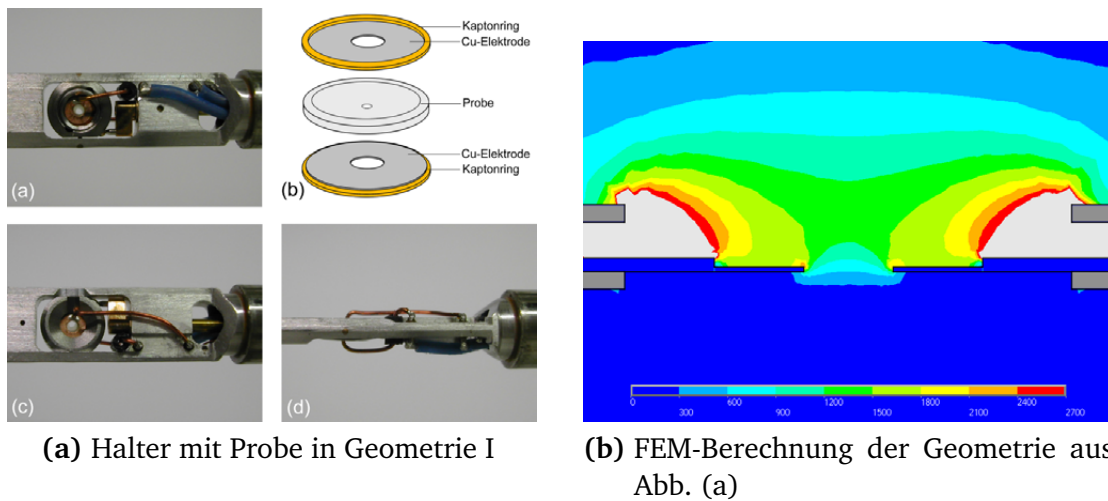
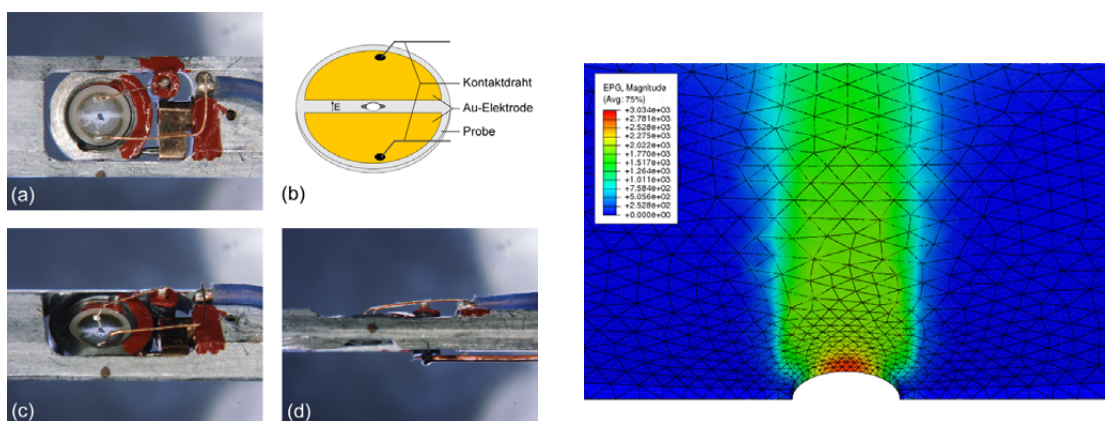


Abb. 3.4: Probenhalter mit paralleler Elektrodengeometrie (Geometrie I) und zugehöriger FEM-Berechnung. Das angelegte elektrische Feld in (b) beträgt 70 kV/cm.

Die in dieser Arbeit verwendete Elektrodengeometrie II erzeugt ein elektrisches Feld senkrecht zum einfallenden Elektronenstrahl. Die erreichte Feldstärke an den gedünnten Bereichen, die innerhalb des Spalts liegen, ist mindestens so hoch wie die berechnete Feldstärke für eine Plattenkondensatorgeometrie ($E = \frac{U}{d}$). Diese Bereiche sind in der Skizze 3.5a in dunkelgrau markiert. Die Finite-Element-Berechnung¹ in Abb. 3.5b zeigt diese Feldüberhöhung, die bei einer angelegten Spannung von 500 V, einem Spalt von 250 μm und einem Lochdurchmesser von 200 μm einen Faktor 1,5 aufweist. Nimmt der Lochdurchmesser ab und somit der Abstand der Elektrode zum Loch zu, so nähert sich dieser Faktor dem Wert 2 an. Weitere theoretische Betrachtungen zeigen ebenfalls, dass für die Feldstärke der doppelte angenommene Wert erreicht werden kann [130,137,138]. Somit ist es besonders wichtig, die Probenstelle sorgfältig auszuwählen, um diese Feldüberhöhung auszunutzen. Ebenso darf die Probe keine Risse entlang des gedünnten Loches aufweisen. Besonders Risse parallel zu den Elektrodenflächen führen auf Grund der Feldüberhöhung und dem bevorzugten Risswachstum [129,130,136] zum Versagen der Probe unter angelegtem elektrischen Feld.

¹ Die Finite-Element-Berechnung für die senkrechte Elektrodengeometrie wurde von Herrn Oliver Goy aus dem Fachgebiet Festkörpermechanik des Fachbereichs Bauingenieurwesen und Geodäsie der TU Darmstadt durchgeführt.



(a) Halter mit Probe in Geometrie II

(b) FEM-Berechnung der Geometrie aus Abb. (a)

Abb. 3.5: Probenhalter mit senkrechter Elektrodengeometrie (Geometrie II) und zugehöriger FEM-Berechnung. Das angelegte elektrische Feld in (b) beträgt 20 kV/cm.

Vor jedem Experiment wurde mit einem Multimeter der Widerstand am Halter gemessen. Bei einem Wert außerhalb des Messbereiches konnte eine Kontaktierung zwischen den beiden Elektroden ausgeschlossen werden. Es wurden zwei verschiedene Quellen verwendet. Die Spannungsquelle (TREK[®] 610E) wurde manuell geregelt. Der Spannungsverstärker (TREK[®] 609E-6) wurde mittels eines selbstgeschriebenen LabVIEW[™]-Programms (NATIONAL INSTRUMENTS[™]) (siehe Anhang A.1) über eine Multifunktionskarte (ADVANTECH PCI-1716L) angesteuert.

3.5 Angewandte Mikroskopie

Für diese Arbeit wurden mehrere Elektronenmikroskope verwendet, die für unterschiedliche Untersuchungsmethoden geeignet sind. Da für Korngrößenuntersuchungen möglichst große Bereiche betrachten werden sollten, wurde hier ein ESEM (environmental scanning electron microscope – ESEM) (FEI[™] Quanta 200 FEG) bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Vakuum von 0,8 mbar eingesetzt. Durch den höheren Druck, der in der Probenkammer eingestellt werden kann, konnte die Aufladung der Keramikproben minimiert werden. Das Gerät ist mit einem Sekundärelektronen- (secondary electron – SE) und Rückstreuelektronendetektor (back scattered electron – BSE) ausgerüstet, ebenso mit einem EDX-System (energy dispersive X-ray spectrometer – EDX) (EDAX) zur chemischen Analytik. Die aufgenommenen Spektren wurden in der mitgelieferten Software EDAX Genesis ausgewertet.

Die TEM-Untersuchungen wurden an drei Geräten durchgeführt. Für die Kippserie zur Bestimmung der Oktaederverkippung wurde das CM 12 (FEI[™]) verwendet. Dieses Gerät besitzt eine Beschleunigungsspannung von 120 kV und ist ebenfalls mit einem EDX-System von EDAX ausgerüstet. Mit dem verwendeten GATAN Doppelkipphalter ist ein großer Winkelbereich von $\alpha = \pm 60^\circ$ und $\beta = \pm 30^\circ$ möglich, so dass leichter die verschiedenen Zonenachsen eines Korns orientiert werden können. Die Aufnahmen wurden auf Negativfilm gemacht.

Am CM 20 ST (FEITM) wurden sowohl die Übersichtsaufnahmen erstellt, als auch die *in situ* Experimente unter Temperatur und elektrischem Feld durchgeführt. Das mit einem NORAN EDX-System ausgestattete Mikroskop arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Für die klassische Mikroskopie wurde ein FEI Doppelkipphalter mit einem Winkelbereich von $\alpha = \pm 30^\circ$ und $\beta = \pm 30^\circ$ verwendet. Für die Heizexperimente stand ein GATAN Doppelkippheizhalter (Model 652) mit Wasserkühlung und elektronischer Steuerung (Modell 901) zur Verfügung (Institut für Materialforschung I, KIT Karlsruhe), welcher bis zu 1000 °C heizbar ist und ebenfalls eine Kippung bis zu $\alpha, \beta = \pm 30^\circ$ zulässt. Für die Untersuchungen unter elektrischem Feld wurde der in Abschnitt 3.4 beschriebene Halter von GATAN verwendet. Auch hier wurden die Bilder auf Negativfilm aufgenommen.

Der Hauptteil der Untersuchungen unter elektrischem Feld wurde während eines Forschungsaufenthaltes an der Iowa State University (USA) bei Prof. Xiaoli Tan durchgeführt. Dort stand ein CM 300 (FEITM) mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV zur Verfügung. Bei dem dort verwendeten TEM-Halter handelte es sich um eine nahezu identische Ausführung von GATAN wie die in Abschnitt 3.4 beschriebene. Allerdings waren nur Spannungen bis maximal 500 V realisierbar. Die Spannung wurde manuell mittels eines Hochspannungsnetzteils (TREK[®] 610E) geregelt. Die Bilder wurden an diesem Mikroskop auf eine CCD-Kamera (charge-coupled device – CCD) (GATAN Orius 1000) über die Software DIGITAL MICROGRAPHTM (GATAN) aufgenommen.

Die Negative wurden eingescannt. Da die Aufnahmen nicht quantitativ analysiert wurden, konnten sowohl die Negative als auch die CCD-Aufnahmen mit dem Programm PHOTOSHOP[®] (ADOBE[®]) nachbearbeitet werden, um den Kontrast zu verbessern.

4 Ergebnisse

Das Kapitel ist in vier Abschnitte unterteilt. Das System $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ wird zuerst allgemein beschrieben. Dies geschieht über die Korngröße, die Oktaederverkippungen, welche für alle Zusammensetzungen gefunden wurden, sowie die Mikrostruktur und Elektronenbeugungsbilder der einzelnen Zusammensetzungen. Zudem wird eine beobachtete Fremdphase diskutiert.

Eine mögliche Kationenordnung in den bleifreien Perowskitsystemen wird mittels DFT-Berechnung und HRTEM-Simulationen und -Aufnahmen untersucht. Hierbei wird eine Zusammensetzung aus dem System $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ verwendet.

Durch *in situ* Experimente am TEM kann der Einfluss externer Parameter, zum einen der Temperatur, zum anderen des elektrischen Feldes, auf die Phasen und Mikrostruktur bestimmt werden. Daher werden ausgewählte Zusammensetzungen des Systems $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ charakterisiert und die Ergebnisse mit makroskopischen Untersuchungen, wie dielektrischen Messungen und Polarisations- und Dehnungshysteresen, korreliert.

4.1 Morphologie und Struktur bleifreier Piezokeramiken

Bei dem hier untersuchten System handelt es sich um $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ im Bereich $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$. Zur Vereinfachung werden die Zusammensetzungen nach den Molprozenten bezeichnet, also $100(1-x-y)-100(x)-100(y)$. $0,92(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3-0,02(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ wird somit zu 92–6–2.

Um einen Überblick über die Struktur der bleifreien Piezokeramiken zu erhalten, wurde die Korngröße für verschiedene Zusammensetzungen mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die beobachteten Überstrukturreflexe im Elektronenbeugungsbild wurden auf Basis einer Sauerstoffoktaederverkippung diskutiert und bestimmt. Sowohl die Überstrukturreflexe, als auch die Kornmorphologie in Bezug auf mögliche Domänenkonfigurationen und Kontraste wurden für mehrere Zusammensetzungen des Systems untersucht und untereinander verglichen. Außerdem wurde eine auftretende Fremdphase identifiziert und bestimmt.

Dies zusammen ergibt ein Bild über den Zusammensetzungsbereich und eine mikroskopische Grundlage der Struktur bei Zimmertemperatur.

4.1.1 Korngröße

Die Untersuchungen zur Korngröße wurden am ESEM durchgeführt¹. Fünf verschiedene Proben des Systems BNT–BT–KNN wurden untersucht (siehe Abb. 4.1, nämlich 90–7–3, 92–6–2 und 94–5–1, als Zusammensetzungen über die Diagonale des Zusammensetzungsdiagramms, und 91–6–3 und 91–7–2 als weitere Proben auf der nicht-polaren Seite [117]. Nicht-polar (NP) bedeutet, dass keine oder nur eine geringe makroskopische Polarisierung vorliegt.

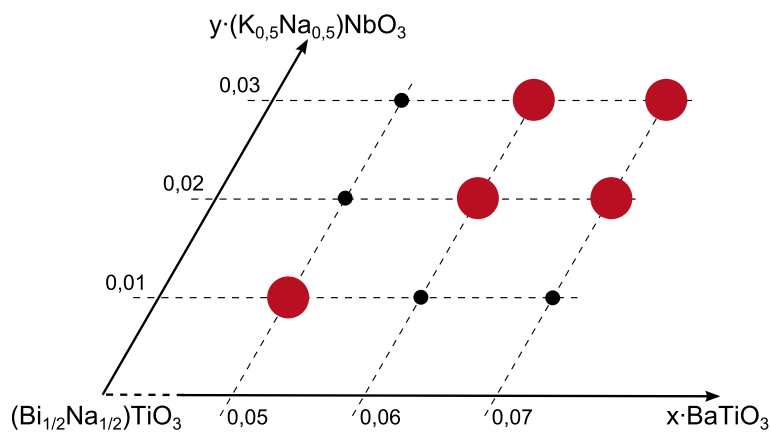


Abb. 4.1: Zusammensetzungsdiagramm des Systems $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$, $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$. Die in rot markierten Zusammensetzungen wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

¹ Die Aufnahmen wurden zusammen mit Susanne Zils aus der Arbeitsgruppe von Prof. Christina Roth („Erneuerbare Energien“) und Kirsten Lieke aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stephan Weinbruch („Umweltmineralogie“) gemacht.

Die Korngröße wurde mit Hilfe des linearen Schnittlinienprogramms LINC^[148] aus Sekundärelektronenbildern (SE-Bilder) bestimmt. Um von der mittleren Länge der Schnittlinien auf die mittlere Korngröße zu schließen, wurde der Umrechnungsfaktor für Tetrakaidekaeder (Vierzehnflächner mit sechs Würfel Flächen und acht Oktaederflächen) von 1,56 verwendet, welcher für die meisten Materialien hinreichende Ergebnisse liefert. Pro Zusammensetzung wurden sechs bis dreizehn Aufnahmen mit 180 bis 830 Schnittpunkten ausgewertet. Neben der berechneten mittleren Korngröße aus dem Programm wird die Standardabweichung aus den mittleren Korngrößen der einzelnen Messlinien angegeben.

Abbildung 4.2 zeigt repräsentative SE-Aufnahmen der einzelnen Zusammensetzungen. Durch die Abhängigkeit der SE-Intensität vom Einfallswinkels geben diese vor allem die Oberflächenmorphologie wieder. Es ist zu erkennen, dass alle Proben unterschiedliche Ätzmuster aufweisen. Diese können sich ergeben, wenn das Material inhomogen ist und somit unterschiedlich angeätzt wird. EDX-Messungen konnten dies, im Rahmen des Auflösungsvermögens, jedoch nicht bestätigen. Dies ist in Abb. 4.3 gezeigt. Die Spektren der drei markierten Stellen in Abb. 4.3a sind übereinander gelegt (Abb. 4.3b) und weisen keinen Unterschied auf. Die laterale Ausdehnung dieser Bereiche ist jedoch deutlich geringer als das durch den Elektronenstrahl angeregte Probenvolumen. Somit ist davon auszugehen, dass die EDX-Information aus mehreren Bereichen stammt. Es ist auffällig, dass die Ätzmuster innerhalb einer Probe nicht gleichmäßig sind, sondern für unterschiedliche Körner verschieden. Dies lässt auf eine Orientierungsabhängigkeit schließen. Zusammensetzung 94–5–1 und 91–6–3 zeigen ein sehr fein strukturiertes Muster, wohingegen 90–7–3, 92–6–2 und 91–7–2 ein grobes Muster aufweisen. Dieses ist nicht nur auf einzelne Körner limitiert, sondern scheint über mehrere Körner zu verlaufen. Für $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ^[149] und BaTiO_3 ^[25] ist bekannt, dass Domänen mit unterschiedlicher Polarisationsrichtung unterschiedlich angeätzt werden. Dies bedeutet, dass Körner mit ähnlicher Domänenorientierung und ähnlicher Kornorientierung vergleichbare Ätzmuster zeigen sollten. Auf den Vergleich zu den beobachteten Domänenstrukturen im TEM wird später noch eingegangen.

Durch das Ätzen der Proben werden die Korngrenzen besser sichtbar. Es zeigt sich, dass diese je nach Zusammensetzung unterschiedlich stark angeätzt werden und somit die Auswertung der Korngrößen beeinflussen. Besonders in der Probe 90–7–3 lassen sich die Korngrenzen schwer identifizieren. Ein homogenes Gefügebild zeigen die Proben 90–7–3, 91–6–3, sowie 92–6–2. Die Korngrenzen sind gleichmäßig angeätzt und weisen nur wenige Poren im Bereich der Tripelpunkte auf. Die Korngrenzen erscheinen scharf voneinander abgegrenzt und die Körner facettiert. Die Proben 91–7–2 und 94–5–1 hingegen zeigen ungleichmäßig geätzte Korngrenzen und Poren an den Tripelpunkten. Auch erscheinen die Körner hier weniger facettiert sondern eher abgerundet. Die Probe 92–6–2 kann am ehesten als Übergangszusammensetzung zwischen diesen beiden Morphologien gesehen werden.

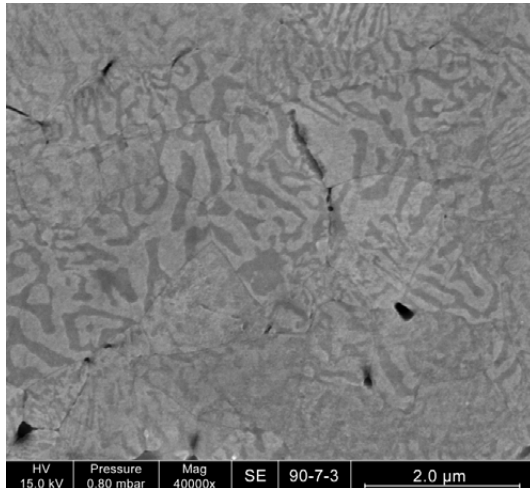
Betrachtet man die mittleren Korngrößen, so folgen auch diese dem Trend. Die Zusammensetzungen 94–5–1 und 91–7–2 zeigen ähnliche Korngrößen. Im Vergleich dazu zeigen die Proben 90–7–3 und 92–6–2 größere Körner, die jedoch auch unter diesen beiden Zusammensetzungen vergleichbar sind. Die Probe 91–6–3 weist mit einer Korngröße von $1,9\text{ }\mu\text{m}$ die größten Körner auf. Auch ist die Standardabweichung hier deutlich größer als bei den anderen Zusammensetzungen. Dies deutet auf eine inhomogene Korngrößenver-

Tab. 4.1: Korngrößen der verschiedenen Zusammensetzungen bestimmt aus ESEM Aufnahmen und dem Programm Lince^[148]. Angegeben ist die mittlere Korngröße sowie die Standardabweichung (S).

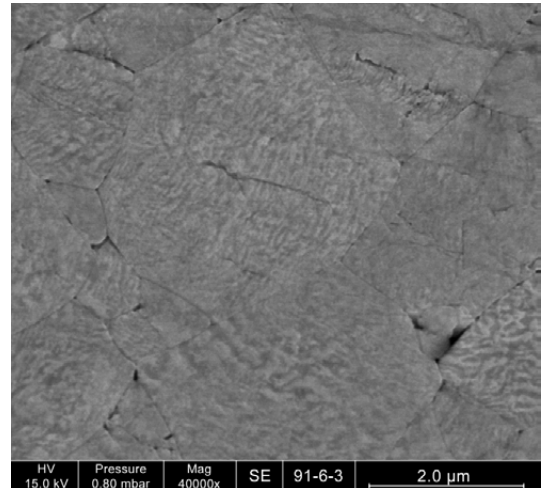
Zusammensetzung	Ø Korngröße [μm]	S [μm]
90-7-3	1,31	0,31
91-6-3	1,91	1,07
92-6-2	1,41	0,24
91-7-2	0,98	0,16
94-5-1	0,81	0,12

teilung innerhalb der Probe hin, was auch in den Abbildungen sichtbar ist. Es treten immer wieder übermäßig große Körner im Gefüge auf.

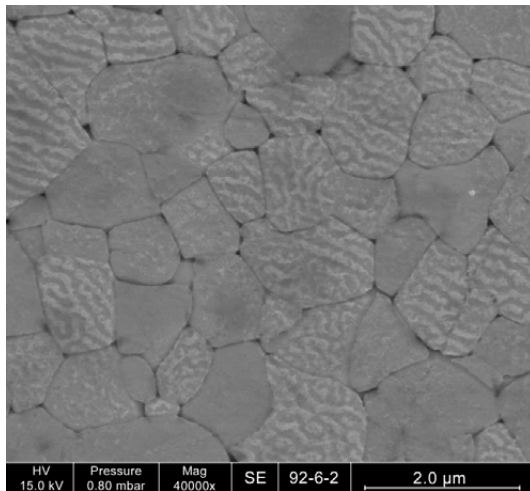
Die Proben der Zusammensetzungen 91-6-3 und 92-6-2, aber auch vereinzelt 94-5-1, zeigten neben den oben beschriebenen Gefügen Körner mit einer plättchen- bis stäbchenförmigen Morphologie und einem deutlich unterschiedlichen Kontrast im Rückstreuелеktronenbild (BSE-Bild). Auf diese Beobachtung wird in Abschnitt 4.1.2 eingegangen.



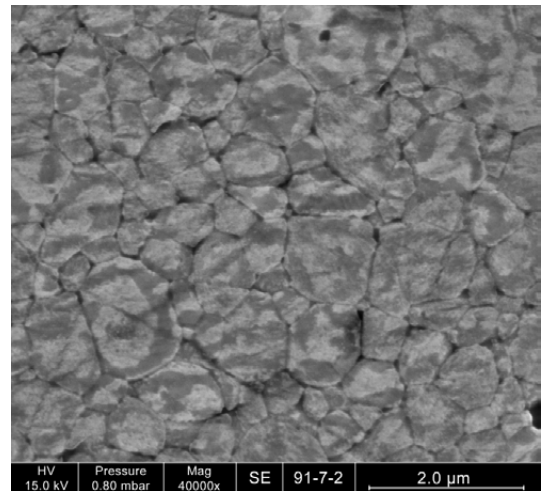
(a) 0,90BNT-0,07BT-0,03KNN



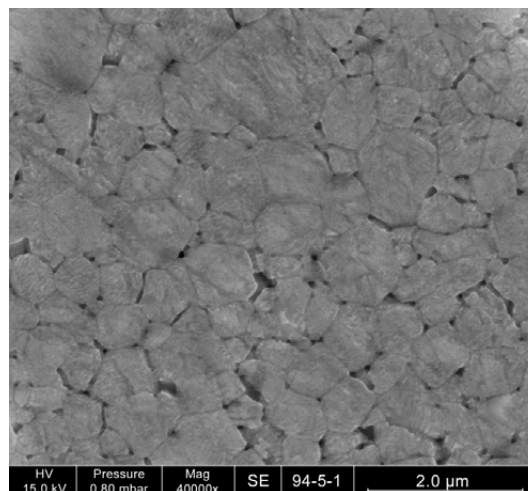
(b) 0,91BNT-0,06BT-0,03KNN



(c) 092BNT-0,06BT-0,02KNN

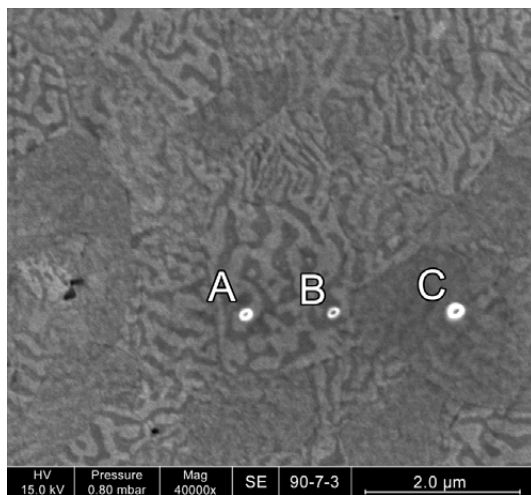


(d) 0,91BNT-0,07BT-0,02KNN

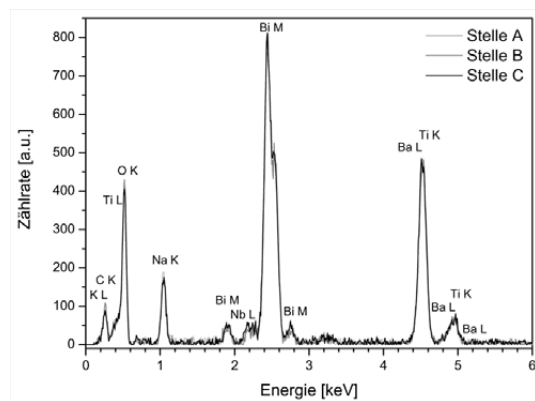


(e) 0,94BNT-0,05BT-0,01KNN

Abb. 4.2: Sekundärelektronenbilder der einzelnen Zusammensetzungen. Die Proben (a) und (b) zeigen gleichmäßig angeätzte Korngrenzen und wenig Poren an den Tripelpunkten, die Proben (d) und (e) ungleichmäßig angeätzte Korngrenzen und Poren an den Tripelpunkten. Probe (c) kann als Übergangszusammensetzung gesehen werden.



(a) SE-Bild 0,90BNT-0,07BT-0,03KNN



(b) EDX-Spektren von (a)

Abb. 4.3: Vergleich der EDX-Spektren verschiedener Stellen in 0,90BNT-0,07BT-0,03KNN. (a) Das SE-Bild zeigt die drei für die EDX-Untersuchung ausgewählten Bereiche unterschiedlichen Kontrasts (A–C). (b) Vergleich der erhaltenen EDX-Spektren.

4.1.2 Fremdphase

Wie in Abschnitt 4.1.1 erwähnt, wurden in den Zusammensetzungen 91–6–3 (Abb. 4.4a) und 92–6–2 (Abb. 4.4b) stäbchen- oder plättchenförmige Körner gefunden, die sich deutlich von der restlichen Kornmorphologie abheben. Diese wurden auch in einzelnen Proben der Zusammensetzung 94–5–1 gefunden. Aus dem BSE-Bild (Abb. 4.5) ergibt sich ein anderer Grauwert für diese Körner, was auf eine unterschiedliche Zusammensetzung schließen lässt. Die Intensität der rückgestreuten Elektronen ist abhängig von der Ordnungszahl der Elemente des Materials. EDX-Analysen dieser Körner ergaben eine signifikant andere Zusammensetzung als die umliegenden Körner. Abbildung 4.6 zeigt, dass die Intensitäten für Ba und Ti deutlich höher, für Bi und Na jedoch fast nicht vorhanden sind. In den Röntgen- und Neutronenpulverbeugungsuntersuchungen wurde keine weitere Phase beobachtet.

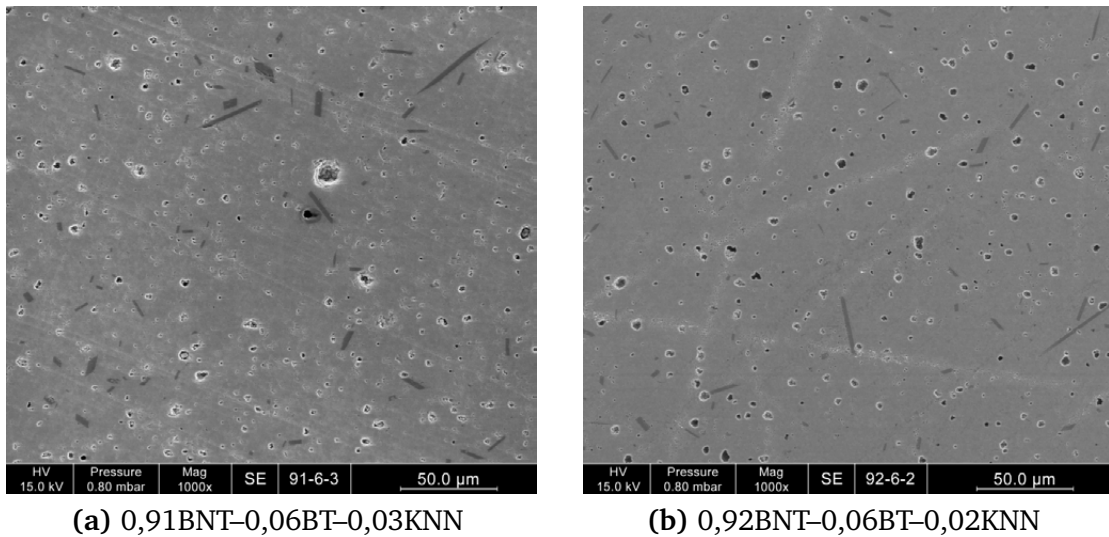


Abb. 4.4: Sekundärelektronenbilder mit Fremdphase.

Um daher mehr über die Kristallstruktur zu erfahren, wurden DPs aus unterschiedlichen Orientierungen aufgenommen. In einer Probe der Zusammensetzung 92–6–2 wurden an einem Korn drei Orientierungen mit den zugehörigen Goniometerkippwinkeln aufgenommen, in einer Probe der Zusammensetzung 91–6–3 zwei verschiedene Orientierungen eines Korns sowie eine Orientierung eines weiteren Korns. Die Netzebenenabstände d ergeben sich dabei aus der Kameralänge L , der Wellenlänge der Elektronen (bei 200 kV ist $\lambda = 0,0251 \text{ \AA}$) und dem Abstand der entsprechenden Beugungsreflexe r über $d = \frac{\lambda L}{r}$. Mit Hilfe des Programms PIEP^[150] kann aus Netzebenenabständen und eingeschlossenen Winkeln die Basis eines Bravais-Gitters berechnet werden. Die vorgeschlagenen Ergebnisse, die meist triklin Symmetrie aufweisen, können mittels Delaunay-Reduktion auf höhere Symmetrie überprüft werden. Die so bestimmte Symmetrie muss für alle Beugungsbilder plausible Indizierungen ergeben.

Tabelle 4.2 zeigt die Netzebenenabstände und Winkel, die aus den Beugungsbildern erhalten wurden. Aus den drei Orientierungen der Probe 92–6–2 ergibt sich eine primitive orthorhombische Zelle mit den Gitterparametern $a = 3,9 \text{ \AA}$, $b = 6,5 \text{ \AA}$, $c = 14,7 \text{ \AA}$. Indiziert

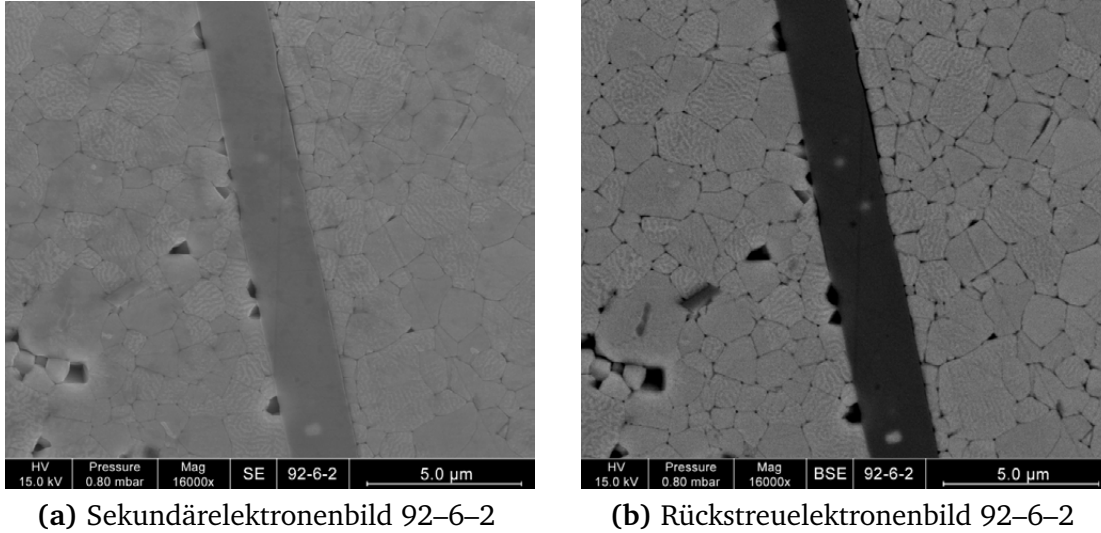


Abb. 4.5: Vergleich Sekundär- und Rückstreuelektronenbild eines stäbchenförmigen Korns in der Zusammensetzung 92–6–2.

Tab. 4.2: Beugungsbilder der Fremdphase; d_1 und d_2 sind die Netzebenenabstände, φ_{12} bezeichnet den Winkel zwischen den ausgewählten Reflexen.

Beugungsbild	d_1 [Å]	d_2 [Å]	φ_{12} [°]
92–6–2 DP1	3,91	3,31	71,6
92–6–2 DP2	3,05	3,02	68,7
92–6–2 DP3	2,68	3,32	77,6
91–6–3 DP1	14,57	6,53	90
91–6–3 DP2	14,61	3,30	90
91–6–3 DP3	4,77	2,95	85,4

man hiermit die Beugungsbilder, so kann über die Goniometerwinkel der Winkel zwischen den aufgenommenen Orientierungen berechnet (Gl. 4.1) und mit dem theoretischen Winkel zwischen den zugehörigen Zonenachsen in der berechneten Struktur verglichen werden.

$$\theta_{\text{Gonio}} = \cos(\alpha_1 - \alpha_2) \cos(\beta_1 - \beta_2) \quad (4.1)$$

Mit Hilfe von drei linear unabhängigen Orientierungen kann somit eine Orientierungsmatrix aufgestellt werden, die eine eindeutige Indizierung der Zonenachsen zulässt. Das Ergebnis ist in Tab. 4.3 angegeben. Sie zeigt, dass diese orthorhombische Zelle plausibel ist.

Das Bravais-Gitter aus den beiden Beugungsbildern der Probe 91–6–3 ergibt eine nahezu identische primitive orthorhombische Zelle mit $a = 3,9 \text{ Å}$, $b = 6,5 \text{ Å}$ und $c = 14,6 \text{ Å}$, welche eine Indizierung der Beugungsbilder zulässt (siehe Tab. 4.4). Da auch die EDX-Spektren dieser Art von Körnern für beide Zusammensetzungen identisch sind, wird dieselbe Phase angenommen.

Der Vergleich der erhaltenen Struktur mit bekannten Kristallstrukturen führt zu BaTi_4O_9 (auch $\text{BaO} \cdot 4\text{TiO}_2$). Diese Phase wurde von Rase und Roy^[151] synthetisiert. Sie bildet

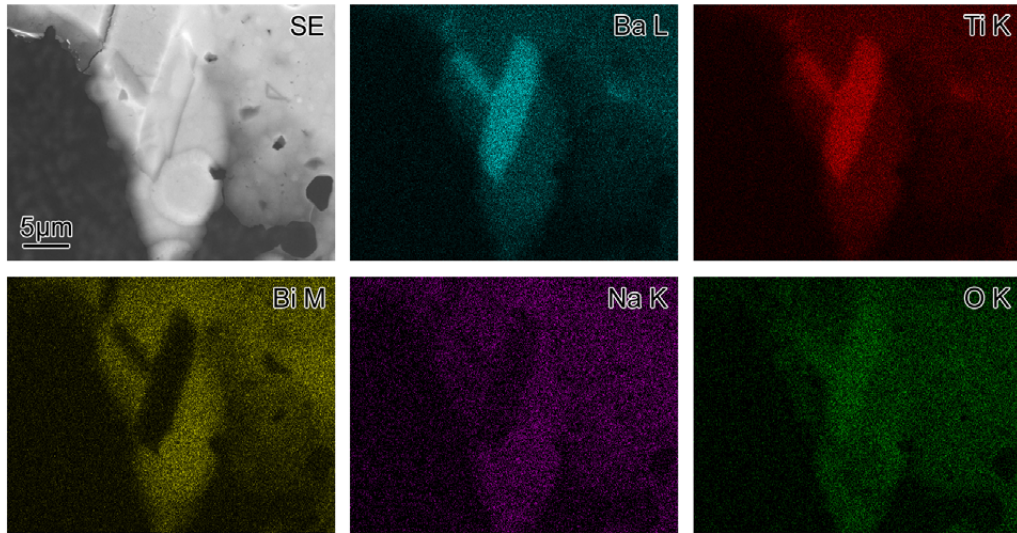


Abb. 4.6: EDX-Mapping eines Bereiches mit Fremdphase in 91–6–3. Die Farbkodierung gibt die integrierte Intensität der entsprechenden charakteristischen Emissionslinien des Elementes wieder.

Tab. 4.3: Orientierungsmatrix der Fremdphase in 92–6–2; D_1 und D_2 sind die Netzebenenabstände aus der berechneten Struktur, ϕ_{12} bezeichnet den Winkel, der von den zugehörigen Reflexen aufgespannt wird.

Beugungsbild	Zonenachse	D_1 [Å]	D_2 [Å]	ϕ_{12} [°]
92–6–2 DP1	$[\bar{3}3\bar{1}]$	3,91	3,34	72
92–6–2 DP2	$[3\bar{5}1]$	3,05	3,04	69,3
92–6–2 DP3	$[\bar{5}5\bar{1}]$	2,68	3,34	77,8
Orientierungen		θ_{Gonio} [°]	θ_{theo} [°]	Δ [°]
DP1 DP2		14,75	13,9	0,85
DP2 DP3		10,55	10,50	0,05
DP1 DP3		13,14	11,68	1,46

nadelförmige Kristallite, deren Struktur von Harrison ^[152] zu primitiv orthorhombisch mit $a = 3,79 \text{ Å}$, $b = 14,51 \text{ Å}$ und $c = 6,30 \text{ Å}$ bestimmt wurde. Hierbei liegt die kürzeste Achse parallel zur Länge der Nadel, die anderen beiden parallel zu den Kanten der rechteckigen Schnittfläche. Eine komplette Strukturbestimmung führten Templeton und Dauben ^[153] durch. Hier wurde die Raumgruppe $Pmmn$ bestätigt.

Eine zweite Phase mit plättchenförmiger Gestalt wurde von Lee *et al.* ^[154] im System $0,88(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3 - 0,12(\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3})\text{TiO}_3$ gefunden. EDX-Analysen zeigten im Vergleich zu der Hauptphase deutlich erniedrigte Bi- und Na-Intensitäten. Dies wird auf eine Degradation des Materials während des Sinterns bei 1150°C auf Grund von abdampfendem Na^+ und Bi^{3+} zurück geführt. Quantifizierungen der EDX-Spektren oder strukturelle Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.

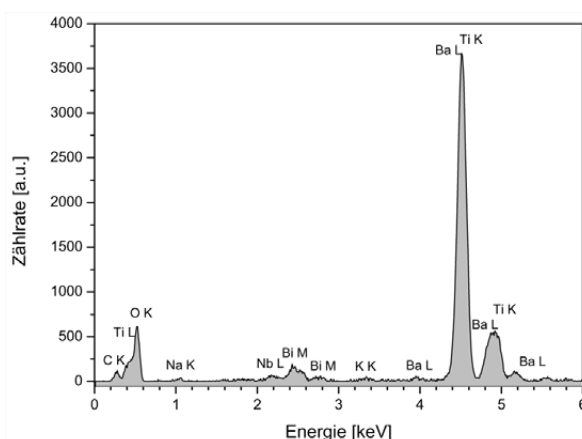
Auch in $\text{Ba}_{4,2}(\text{Sm}_{0,9}\text{Bi}_{0,1})_{9,2}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ dotiert mit $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ wurden ähnliche Körner bei 5 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% BNT und Sintertemperaturen von 1320°C beobach-

Tab. 4.4: Indizierung der Fremdphase in 91–6–3; D_1 und D_2 sind die Netzebenenabstände aus der berechneten Struktur, ϕ_{12} bezeichnet den Winkel, der von den zugehörigen Reflexen aufgespannt wird.

Beugungsbild	Zonenachse	D_1 [Å]	D_2 [Å]	ϕ_{12} [°]
91–6–3 DP1	[100]	14,61	6,53	90
91–6–3 DP2	$[\bar{1}10]$	14,61	3,32	90
91–6–3 DP3	$[4\bar{2}\bar{1}]$	4,87	3,02	86

tet^[155]. Diese zweite Phase war in den XRD-Untersuchungen nicht sichtbar. Sie zeigte polygonale bzw. nadelförmige Gestalt. Aus Elektronenstrahlmikroanalysen wurde die Zusammensetzung der polygonalen Körner zu BaTi_4O_9 bestimmt. Auch hier wird diese Phase auf das Abdampfen von Bi^{3+} während der Synthese zurück geführt. Die nadelförmigen Körner bei Dotierung mit 10 Gew.-% BNT wiesen noch einen geringen Anteil an Sm^{3+} auf, welches sich durch die Substitution aus der Matrixphase in dieser zweiten Phase ansammelt. Weitere strukturelle Untersuchungen wurden von den Autoren nicht durchgeführt.

Diese Beobachtungen bestätigen die strukturelle Charakterisierung der Fremdphase. Eine Quantifizierung des EDX-Spektrums ergibt eine Zusammensetzung nahe der angenommenen BaTi_4O_9 -Phase (siehe Abb. 4.7). Durch die Überlagerung der Linien von Ti (Ti K-Linien) und Ba (Ba L-Linien) variiert der Ba-Anteil in der Quantifizierung je nach Messung und kann nicht exakt bestimmt werden. Die Intensität der weiteren Elemente ergibt sich aus dem umliegenden Material. Es wird angenommen, dass es sich um diese BaTi_4O_9 Phase mit der Raumgruppe $Pmmn$ handelt. Da sie in Röntgen- und Neutronenuntersuchungen nicht beobachtet werden konnte, muss der Gesamtphasenanteil gering ist.



Element und Linie	Gew.-%	Atom.-%
Ba L	22,55	5,23
Ti L	37,14	24,69
O K	26,27	52,27
Bi M	5,60	0,85
Na K	0,74	1,02
Nb L	1,63	0,56
K K	0,37	0,30
C K	5,69	15,08
Total	100,00	100,00

Abb. 4.7: EDX-Spektrum und automatische Quantifizierung eines Fremdphasenkorns in der Probe 91–6–3.

4.1.3 Sauerstoffoktaederverkippung

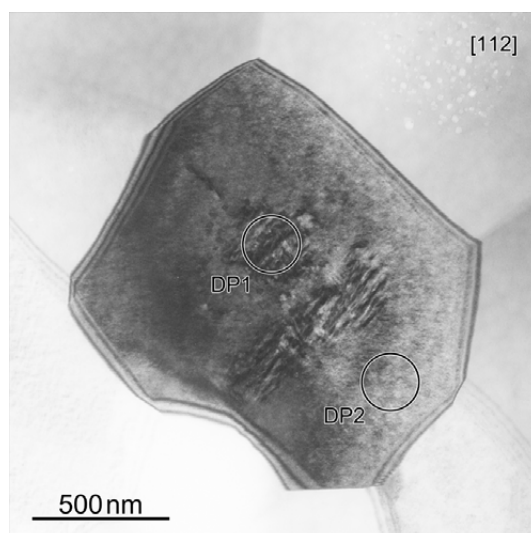
Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Zusammensetzungen wurden zusätzlich zum ESEM auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Hierbei wurden sowohl Hellfeldabbildungen mit Kontrastblende als auch Beugungsaufnahmen in verschiedenen Zonenachsen aufgenommen. Alle Zusammensetzungen zeigen für die Hauptreflexe in den Beugungsbildern eine kubische Perowskitstruktur. Dies stimmt mit früheren Röntgenpulverbeugungsuntersuchungen überein, die ebenfalls eine kubische Symmetrie ergaben^[117]. Da die Proben jedoch je nach Zusammensetzungen mehr oder weniger starke ferroelektrische Eigenschaften zeigen^[127], wird von einer nicht-kubischen, nicht-zentrosymmetrischen Struktur ausgegangen. Die Gitterparameter würden dann sehr nah an einer kubischen Struktur liegen, so dass sie mit der klassischen Feinbereichsbeugung nicht unterschieden werden können. Die Beugungsbilder wurden daher basierend auf einer pseudokubischen Perowskitstruktur indiziert.

Bevor die Zusammensetzungen einzeln dargestellt und verglichen werden, werden die gemeinsamen strukturellen Eigenschaften erläutert, die den späteren Vergleich der Proben erleichtern. In allen Zusammensetzungen treten in verschiedenen Zonenachsen zwei Arten von Überstrukturreflexen (ÜR) auf (siehe Tab. 4.5). Diese können in die Gruppen $\frac{1}{2}\{ooo\}$ und $\frac{1}{2}\{ooe\}$ unterteilt werden, wobei o für ungerade (odd) und e für gerade (even) Millersche Indizes steht. Die Indizierung bezieht sich immer auf die einfache Perowskitzelle. Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft ein Korn aus der Zusammensetzung 91–7–2 in [112]-Orientierung und die zugehörigen Beugungsbilder aus zwei Bereichen des Korns. In dieser Zonenachse lassen sich beide Arten von Überstrukturreflexen erkennen.

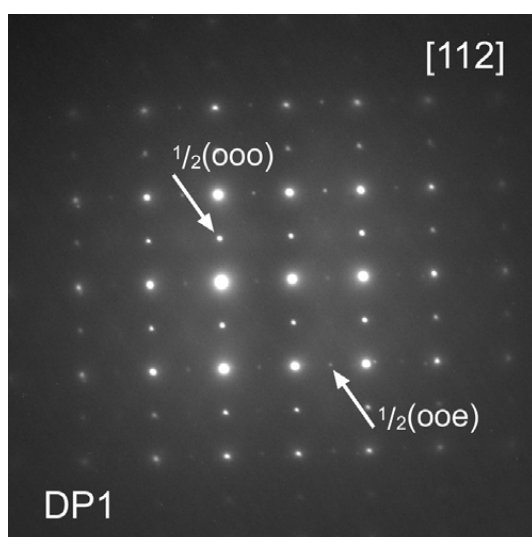
Tab. 4.5: Zonenachsen und auftretende Überstrukturreflexe

<Zone>	Überstrukturreflexe
001	$\frac{1}{2}\{ooe\}$
011	$\frac{1}{2}\{ooo\}$
111	$\frac{1}{2}\{ooe\}$
102	$\frac{1}{2}\{ooe\}$
112	$\frac{1}{2}\{ooe\} + \frac{1}{2}\{ooo\}$
103	$\frac{1}{2}\{ooe\} + \frac{1}{2}\{ooo\}$
113	$\frac{1}{2}\{ooe\}$

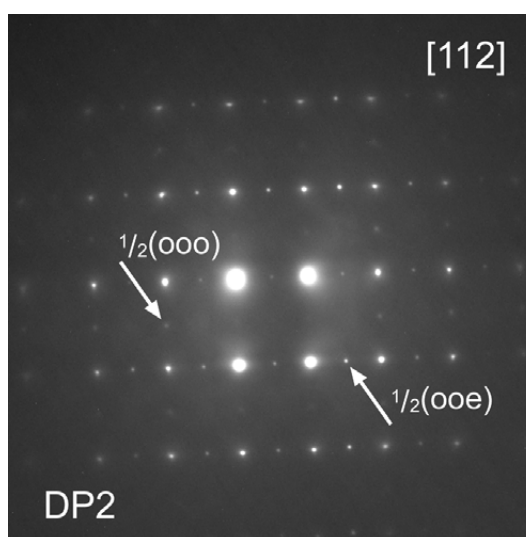
Die Erklärung der möglichen Oktaederkippsysteme ist in Abschnitt 2.1.2 gegeben. Da diese Überstrukturreflexe in den Röntgenpulverbeugungsaufnahmen nicht beobachtet wurden, wird angenommen, dass es sich tatsächlich um Oktaederverkippungen handelt. Abbildung 4.9 zeigt solch ein Diagramm, in dem nur die pseudokubischen Hauptreflexe der Perowskitstruktur zu erkennen sind. Die erste Annahme war eine Raumgruppe mit einem Kippsystem, das beide Arten von Überstrukturreflexen erlaubt. Hierzu sind nach Woodward und Reaney^[156] vier Systeme möglich, $a^0b^-c^+$, $a^-b^-c^+$, $a^-a^-c^+$ und $a^+a^+c^-$, welche anhand unterschiedlich auftretender Überstrukturreflexe in verschiedenen Zonenachsen unterschieden werden können. Zu diesem Zweck wurde an einer Probe der Zusammensetzung 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN eine Kippserie aufgenommen. Das bedeutet,



(a) Hellfeldaufnahme in [112]



(b) Beugungsbild von Bereich DP1



(c) Beugungsbild von Bereich DP2

Abb. 4.8: Hellfeldabbildung und Beugungsbild von zwei Bereichen eines Kornes in Probe 91–7–2.

von einer $\langle 111 \rangle$ -Orientierung aus wurden alle drei angrenzenden $\langle 110 \rangle$ -Zonen aufgenommen. Des Weiteren konnte auch eine $\langle 100 \rangle$ -Orientierung erreicht werden. Diese fünf Beugungsaufnahmen mit der zugehörigen Hellfeldaufnahme in $\langle 111 \rangle$ -Orientierung sind in Abb. 4.10 gezeigt.

Im jeweiligen Beugungsbild ist nur eine Art von ÜR zu sehen, in $\langle 111 \rangle$ und $\langle 100 \rangle$ sind dies $\frac{1}{2}\{00e\}$, in $\langle 110 \rangle$ $\frac{1}{2}\{00o\}$. Dies könnte auf ein gemischtes Kippsystem hindeuten. Vergleicht man dies mit der Tabelle der möglichen Überstrukturreflexe bei gemischten Kippsystemen aus Woodward und Reaney (Tab. 2.1), so könnte nur $a^-a^-c^+$ in Frage kommen. Nur hier kann in allen drei $\langle 110 \rangle$ -Richtungen $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR auftreten. Auch die beiden anderen DP fallen unter die Bedingungen dieses Kippsystems. Allerdings konnte weder in dieser noch in anderen Zusammensetzungen $\frac{1}{2}(eeo)$ -ÜR in einer $\langle 100 \rangle$ -Zone beobachtet werden. Auch $\frac{1}{2}(eeo)$ -ÜR in einer $\langle 110 \rangle$ -Zone wurden nicht gefunden. Daher kann dieses Kippsystem ausgeschlossen werden.

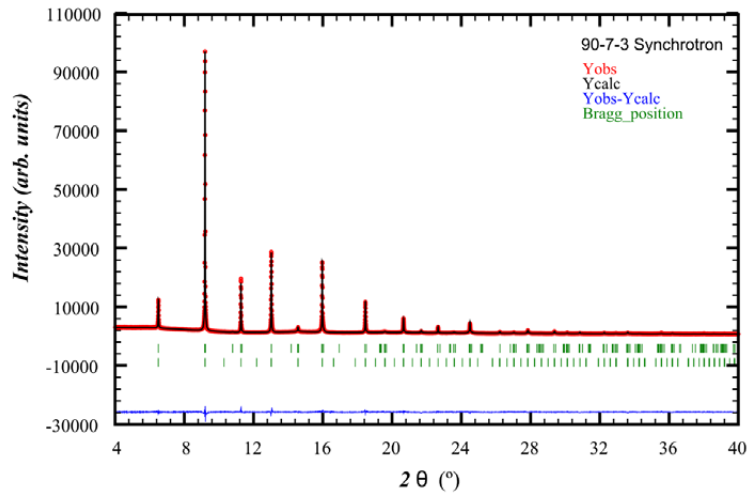
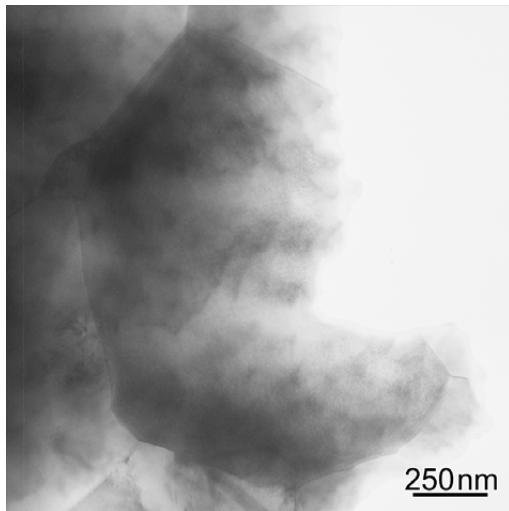


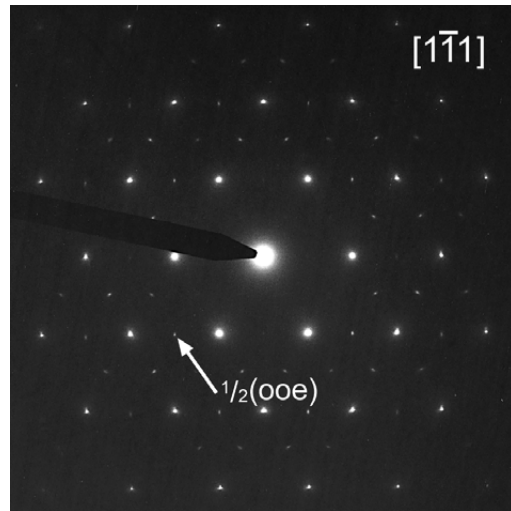
Abb. 4.9: Röntgenpulverbeugungsdiagramm einer Probe der Zusammensetzung 90–7–3. Es wurde an der Pulverdiffraktometrie-Station des Materialwissenschafts-Messplatzes (MS) an der Swiss Light Source (SLS, Villigen, Schweiz) aufgenommen und von Manuel Hinterstein zur Verfügung gestellt.

Eine nähere Betrachtung der Überstruktureffekte zeigt, dass die $\frac{1}{2}\{000\}$ -Reflexe schwächer und diffuser als die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -Reflexe aus Bereich DP2 sind. Für Bereich DP1 sind jedoch die $\frac{1}{2}\{000\}$ ÜR intensiver. Dieser Unterschied in den Intensitäten, abhängig von der Zusammensetzung, wurde schon beim Vergleich verschiedener Zusammensetzungen beobachtet (siehe Tan *et al.* ^[120]). In einer kombinierten Studie mit Elektronenbeugung und Neutronenpulverbeugung zeigten Schmitt *et al.* ^[121] an 94–5–1 und 92–6–2, dass erstere starke $\frac{1}{2}\{000\}$ ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR aufweist und die zweite umgekehrt schwache $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR und starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR. Die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -Reflexe sind je nach Orientierung linienartig verbreitert, was auf einen Größeneffekt schließen lässt. Der Intensitätsunterschied in den Überstruktureffekten wird in beiden Methoden erfasst. Die Neutronendiagramme ließen sich zweiphasig, mit einer rhomboedrischen (*R3c*) und einer tetragonalen (*P4bm*) Phase anpassen. Abbildung 4.11 zeigt ein Neutronenpulverbeugungsdiagramm der Zusammensetzung 90–7–3. Bestimmte Winkelbereiche, in denen Überstruktureffekte auftreten können, sind vergrößert dargestellt. In dieser Zusammensetzung sind nahezu nur $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR zu erkennen. Nähere Ausführungen, auch zu weiteren Zusammensetzungen, sind in der Dissertation von Manuel Hinterstein ^[157] zu finden. Diesen beiden Raumgruppen können die Kippsysteme $a^-a^-a^-$ (*R3c*) und $a^0a^0c^+$ (*P4bm*) zugeordnet werden.

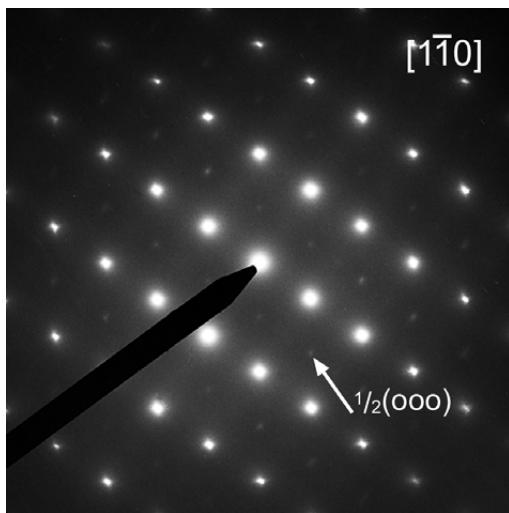
Auf Grundlage dieser Kippsysteme können so für jede Phase die Zonenachsen mit auftretenden ÜR bestimmt werden. Eine Übersicht über Zonen mit ÜR ist in Tab. 4.6 gegeben. Für *R3c* sind in sechs der zwölf $\langle 110 \rangle_R$ -Zonen $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR zu finden, wobei Reflexe vom Typ $\frac{1}{2}(hkl)$ mit $h=k=l=\text{ungerade}$ (bei Aufstellung der Zelle in einfacher Perowskitstruktur) kinematisch verboten sind, jedoch umwegangeregt werden können. Auch in $\langle 112 \rangle_R$ sind einzelne Reflexe kinematisch verboten, allerdings treten in allen 24 Zonen ÜR auf. Für *P4bm* sind nur in den beiden $[001]_T$ -Zonen parallel zur Kippachse $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR zu sehen, für $\langle 111 \rangle_T$ treten sie in allen Zonen auf. Reflexe $\frac{1}{2}(hkl)$ mit $h=k=\text{ungerade}$, $l=\text{gerade}$ (bei Aufstellung der Zelle in einfacher Perowskitstruktur) sind kinematisch verboten. Auch



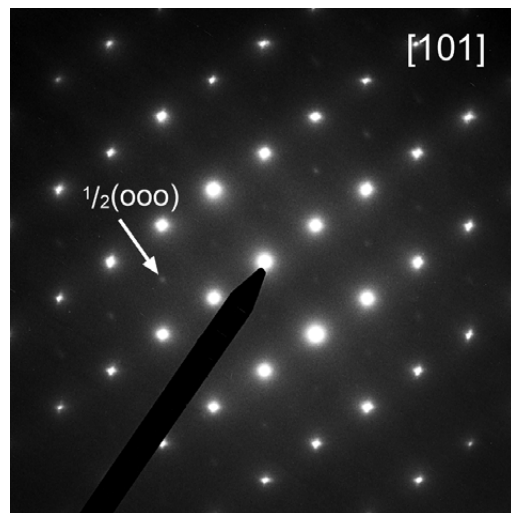
(a) Hellfeldabbildung in $[1\bar{1}1]$



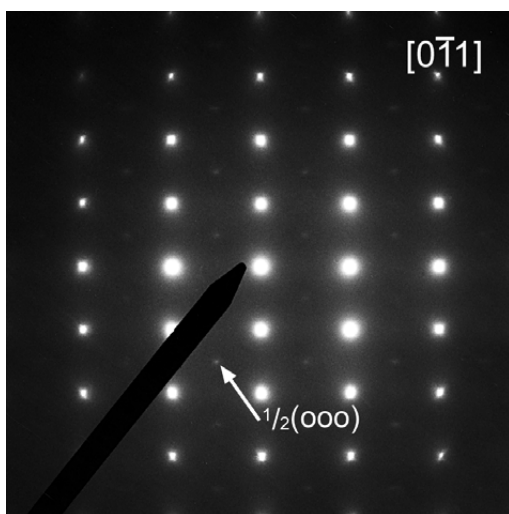
(b) Beugungsbild $[1\bar{1}1]$



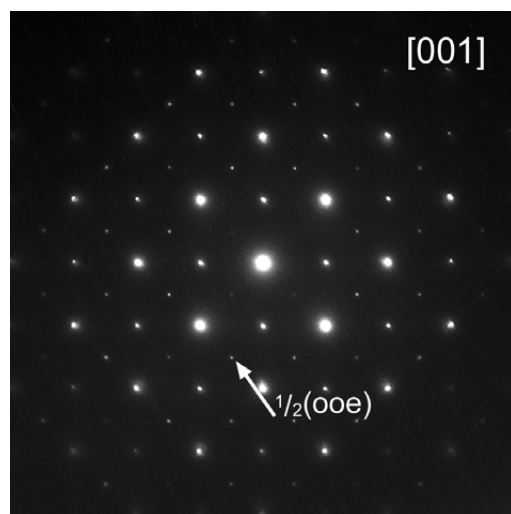
(c) Beugungsbild $[1\bar{1}0]$



(d) Beugungsbild $[101]$



(e) Beugungsbild $[0\bar{1}1]$



(f) Beugungsbild $[001]$

Abb. 4.10: Kippserie an einer Probe der Zusammensetzung 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN. (a) zeigt die Probenstelle in $[1\bar{1}1]$ -Orientierung. (b)-(f) sind die Beugungsbilder in den verschiedenen Orientierungen, die Überstrukturefleuxe sind mit Pfeilen markiert.

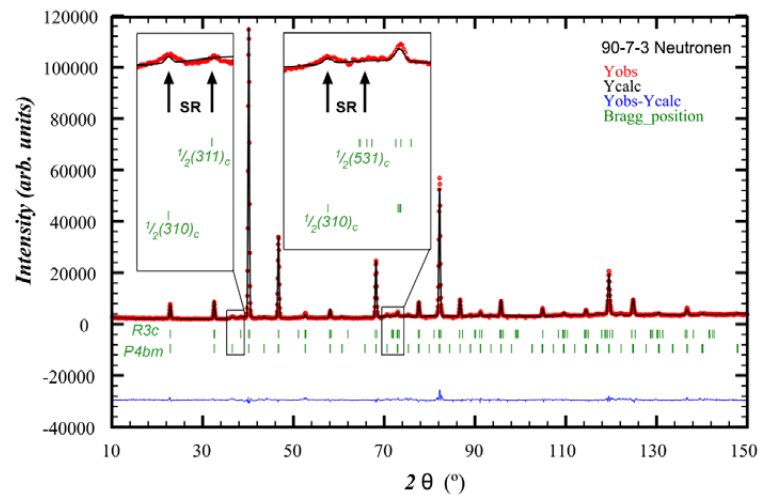


Abb. 4.11: Neutronen-Pulverbeugungsdiagramm einer Probe der Zusammensetzung 90–7–3. Es wurde am SPODI-Pulverdiffraktometer des Forschungsneutronenreaktors FRM-II (Garching bei München, Deutschland) aufgenommen und von Manuel Hinterstein und Markus Hölzel zur Verfügung gestellt.

Tab. 4.6: Zonen und zugehörige Überstruktureflexe für *R3c* und *P4bm*.

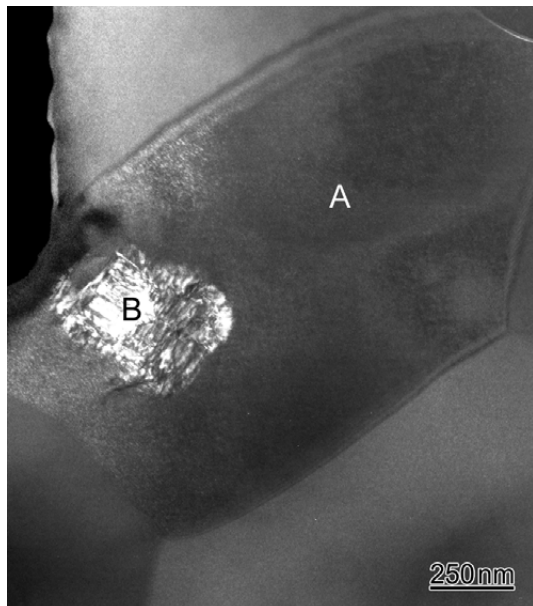
Raumgruppe	<Zone>	Zonen mit ÜR
<i>R3c</i> ¹	110	[101],[110],[011]
<i>P4bm</i> ²	100	[001]
	111	[111],[$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$],[1 $\bar{1}\bar{1}$],[11 $\bar{1}$]
	112	[112],[$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$],[1 $\bar{1}\bar{2}$],[11 $\bar{2}$]

¹ Kippachse parallel [111]_R

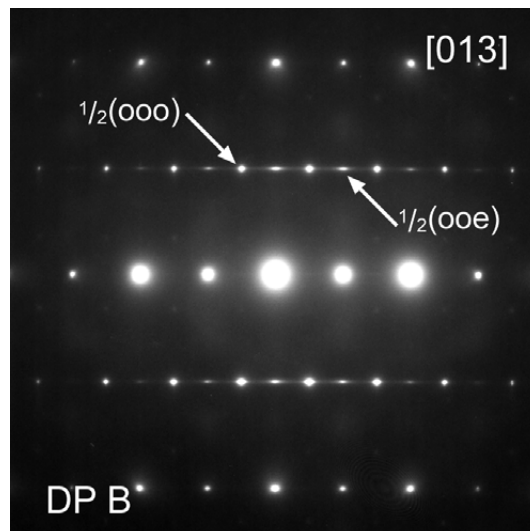
² Kippachse parallel [001]_T

für $\langle 112 \rangle_T$ treten nur ÜR auf, wenn die Zonenachse nicht senkrecht zur Kippachse steht^[10], also für acht von 24. In Anhang A.2 sind simulierte Beugungsbilder für beide Raumgruppen in verschiedenen Orientierungen dargestellt. Für die Simulationen wurden die rhomboedrische und tetragonale Struktur von $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ verwendet^[91].

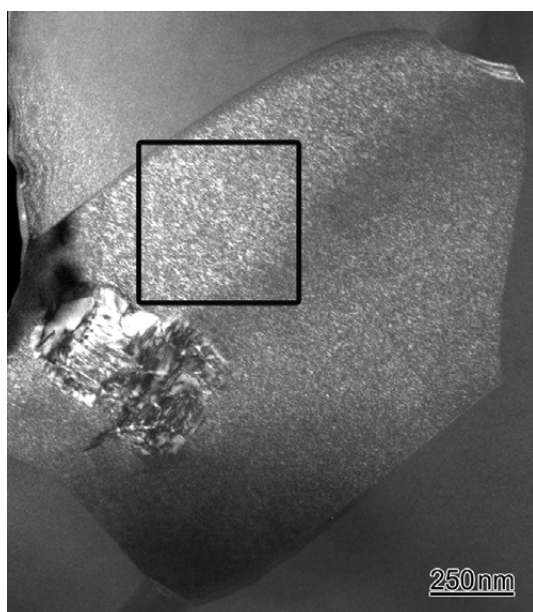
Ein weiterer wichtiger Hinweis für das Vorliegen von zwei Phasen oder Kippsystemen ist das Auftreten von Bereichen mit Domänenkontrast in einzelnen Körnern. Auf die verschiedenen Zusammensetzungen (91–6–3, 90–7–3 und 91–7–2) wird in Abschnitt 4.1.4 eingegangen. Abbildung 4.8 weist diesen Domänenkontrast auf (Bereich DP1). Es zeigen sich im Vergleich zum Matrix-Korn (Bereich DP2) deutliche Intensitätsunterschiede in den Überstruktureflexen, stärkere $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR und schwächere $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR in den Domänenbereichen. Dies deutet auf verschiedene Phasenanteile in diesen beiden Bereichen hin. Schmitt und Kleebe^[122] konnten mit Hilfe von Dunkelfeldaufnahmen an verschiedenen ÜR in 91–6–3 zeigen, dass die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR hauptsächlich den Bereichen mit Domänenkontrast zugeordnet werden können. Die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR sind in erster Linie auf das Matrix-Korn zurück zu führen. Abbildung 4.12 zeigt diese Dunkelfeldaufnahmen und die zugehörigen Beugungsbilder. Das Erscheinungsbild der Matrix-Phase lässt auf plättchenförmige Kristal-



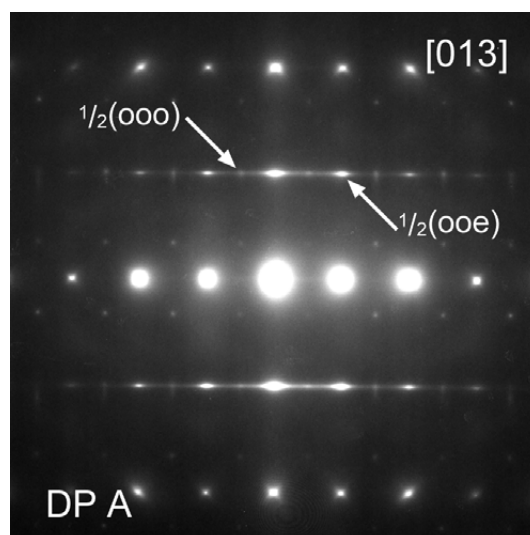
(a) Dunkelfeldabbildung mit Reflex $\frac{1}{2}(000)$



(b) Beugungsbild von Bereich B

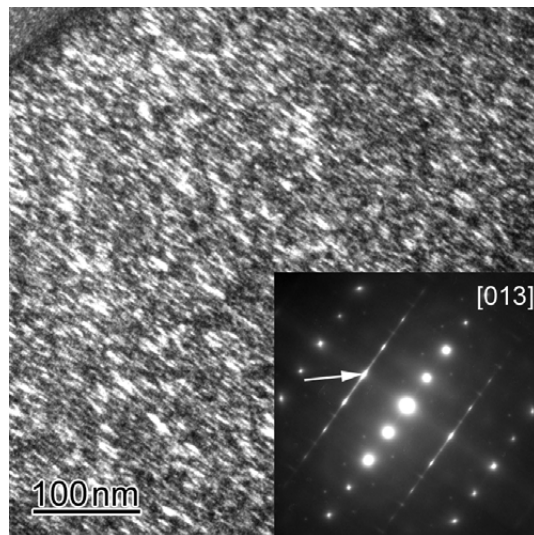


(c) Dunkelfeldabbildung mit Reflex $\frac{1}{2}(00e)$



(d) Beugungsbild von Bereich A

Abb. 4.12: (fortgesetzt)



(e) Vergrößerter Bereich aus (c)

Abb. 4.12: Dunkelfeld- und Beugungsaufnahmen an einer Probe 91–6–3. (a) zeigt ein Dunkelfeldbild mit einem $\frac{1}{2}(000)$ -ÜR, (b) das zugehörige Beugungsbild in der $[013]$ -Zone. (c) zeigt ein Dunkelfeldbild mit einem $\frac{1}{2}(00e)$ -ÜR, (d) das zugehörige Beugungsbild in der $[013]$ -Zone. (e) ist eine Vergrößerung des markierten Bereiches aus Abb. (c). Alle Bilder mit freundlicher Genehmigung von Ljubomira Schmitt ^[122].

lite mit Dicken von wenigen nm schließen, die in unterschiedlichen kristallographischen Richtungen orientiert sind (siehe Abb. 4.12e). Dies erklärt auch das Auftreten der ÜR in allen Richtungen in der $\langle 111 \rangle$ -Zone sowie die linienartige Verbreiterung der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR je nach Orientierung aufgrund dieses Größeneffektes.

Für $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ schlagen Dorcet und Trolliard ^[95] eine tetragonale Phase vor, deren Elementarzellen in drei verschiedenen Orientierungsvarianten in Bezug auf die kubische Perowskitzelle auftreten können. Dies führt je nach Blickrichtung zu unterschiedlichen ÜR in der $\langle 111 \rangle$ -Zone. Nimmt man nun an, dass in einer Beugungsaufnahme mehrere dieser Orientierungsvarianten aufgenommen sind, so erhält man ein Beugungsbild wie in Abb. 4.10b. All diese Beobachtungen zeigen, dass zwei Phasen vorliegen, die abhängig von der Zusammensetzung in unterschiedlichen Phasenanteilen auftreten, aber auch innerhalb einzelner Körner unterschiedliche Mikrostrukturen ausbilden. Mit Hilfe von Neutronen- und Röntgenpulverbeugung konnten die beiden Kippsysteme mit Kristallstrukturen korreliert werden und somit eine tetragonale Phase mit Raumgruppe $P4bm$ und eine rhomboedrische Phase mit Raumgruppe $R3c$ bestimmt werden (siehe Dissertation Hinterstein ^[157]). Auf Grund der Ionenverschiebungen in den Einheitszellen und den somit resultierenden Polarisationen zeigt die rhomboedrische Struktur ferroelektrische Eigenschaften, wobei die tetragonale nur ein sehr schwaches Dipolmoment aufweist und somit als nahezu nicht-polar charakterisiert werden kann ^[121, 157]. Auf diesen Ergebnissen basierend wird im Folgenden bei Vorliegen von $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR auf das Vorhandensein der rhomboedrischen und bei Vorliegen von $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR auf das Vorhandensein der tetragonalen Phase geschlossen.

Diese beiden angenommenen Strukturen stimmen mit Literaturangaben von verwandten Systemen überein. In $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ wurden bei Neutronenpulveruntersuchungen temperaturabhängig sowohl die $R3c$ -Struktur bei Zimmertemperatur, als

auch die *P4bm*-Struktur bei rund 300 °C, mit den oben beschriebenen Kippsystemen, gefunden^[158]. Diese beiden Phasen und Kippsysteme wurden auch von Dorcet und Trolliard^[95–97] mittels TEM bestätigt, wobei hier eine Koexistenz der beiden Kippsysteme, wie in dem hier beschriebenen System, beobachtet wurde. Allerdings wird dort die Matrix-Phase als rhomboedrisch und die tetragonale Phase als plättchenförmige Zweitphase beschrieben. Die Variation der Intensität der Überstrukturreflexe bei unterschiedlichen Zusammensetzungen und ebenfalls eine Koexistenz von tetragonaler und rhomboedrischer Phase wurde vor kurzem von Ma und Tan^[113] für das System $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 beschrieben. Es treten Bereiche innerhalb der Körner mit einer so genannten komplexen Domänenstruktur auf, die rhomboedrische aber keine tetragonalen Überstrukturreflexe aufweisen. Dies bestätigt ebenfalls die gefundenen Strukturen für BNT–BT–KNN.

4.1.4 Übersicht bleifreie Piezoelektrika

Nach der Erläuterung der strukturellen Gemeinsamkeit, die beiden Oktaederkippsysteme und die daraus resultierenden Strukturen, werden nun die Zusammensetzungen (Abb. 4.1) einzeln betrachtet. Wie im vorherigen Abschnitt 4.1.3 angemerkt, sind die Beugungsbilder pseudokubisch indiziert. Nach Tab. 4.5 wurden verschiedene Zonenachsen aufgenommen, um die auftretenden Überstrukturreflexe (ÜR) zu vergleichen. Die Zonenachsen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ wurden ausgewählt, da sie jeweils nur eine Art von Überstrukturreflexen aufweisen sollten, $\frac{1}{2}\{00e\}$ in $\langle 100 \rangle$ und $\frac{1}{2}\{00o\}$ in $\langle 110 \rangle$, in der $\langle 112 \rangle$ -Zone hingegen sollten beide Arten von Überstrukturreflexen sichtbar sein. Die Beugungsbilder sind in Bezug auf die Abbildung gedreht. Für die Untersuchungen der Proben mittels TEM wurden jeweils repräsentative Körner ausgewählt.

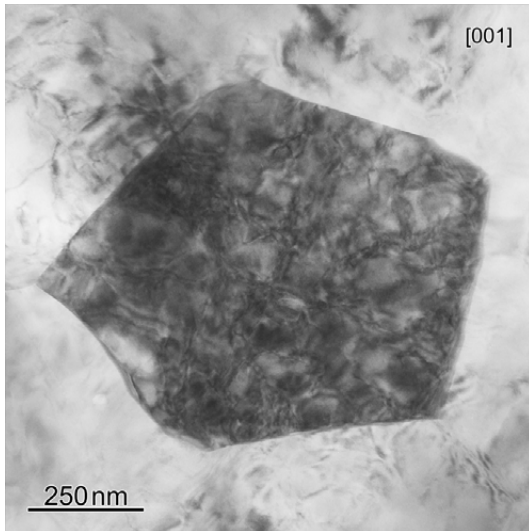
0,94BNT–0,05BT–0,01KNN

Diese Zusammensetzung zeigte in Hysteresemessungen (Polarisation als auch Dehnung) eine ferroelektrische Charakteristik^[117,120]. In Abbildung 4.13 ist ein Korn dieser Zusammensetzung zu sehen. Über das gesamte Korn ist ein domänenartiger Kontrast zu erkennen, welcher geschwungen und z. T. in Rechteckform verläuft. In den Beugungsbildern sind beide Arten von Überstrukturreflexen zu finden. In der $[001]$ -Zone (Abb. 4.13b) treten die Überstrukturreflexe der Art $\frac{1}{2}\{00e\}$ auf. Deren Intensität ist allerdings schwach. Im Gegensatz dazu sind die $\frac{1}{2}\{00o\}$ Reflexe in der $[011]$ -Zone (Abb. 4.13c) deutlich und scharf zu sehen. Die Intensität beider lässt sich in der $[112]$ -Zone direkt vergleichen (Abb. 4.13d). Hier zeigt sich nochmals, dass die $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR wesentlich höhere Intensität besitzen. $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR sind nur sehr schwach sichtbar. Die Verknüpfung mit den gefundenen Phasen aus der Neutronenbeugung^[121,157] weist für 94–5–1 einen hohen Anteil an rhomboedrischer *R3c*-Phase auf, der Anteil an tetragonaler *P4bm* ist gering.

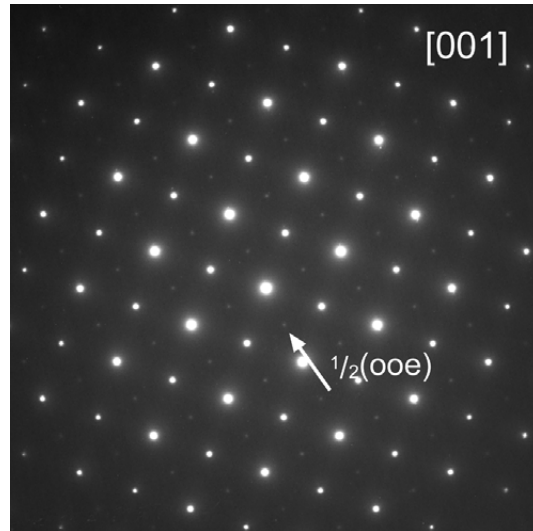
Es sind nicht nur Körner mit geschwungenem Domänenkontrast zu finden, sondern auch lamellarer Kontrast, wie er in klassischen Ferroelektrika bekannt ist. Die Abbildungen 4.14–4.16 zeigen solch ein Korn in verschiedenen Orientierungen. Es ist leicht zu erkennen, dass mehrere Domänenkonfigurationen in einem Korn auftreten. Es ist jeweils ein Beugungsbild mit einer SAED-Blende gezeigt, die nahezu das gesamte Korn auswählt,

sowie jeweils drei Bereiche mit kleinerer SAED-Blende (DP1-3). Die Markierungen geben die ungefähre Position und Größe der SAED-Blende an, da eine exakte Bestimmung auf Grund des Zuordnungsfehlers nicht möglich ist. Die [112]-Zone zeigt auch hier deutliche $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR. Allerdings sind die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR im Vergleich zu Abb. 4.13 stärker. Auch der Vergleich der drei Bereiche zeigt kein einheitliches Bild. In DP1 und DP3 sind fast nur die rhomboedrischen Überstruktureflexe zu sehen. In DP2 jedoch zeigen die tetragonalen Überstruktureflexe sogar eine höhere Intensität. Auch der Kontrast in der Abbildung ist in diesem Bereich anders. Hier lässt sich kein Domänenkontrast erkennen. Die Phasenanteile scheinen somit nicht homogen über das Korn verteilt vorzuliegen. Dies zeigt sich auch in der [011] (Abb. 4.15) und [001]-Zone (Abb. 4.16). Bereich DP2 weist hier $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR und sehr schwache $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR auf, Bereich DP1 gerade umgekehrt. Eine Besonderheit zeigt DP3 in der [011]-Zone. Hier sind keine $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR zu erkennen, obwohl diese deutlich in der [112]-Zone zu sehen sind. Nach Tab. 4.6 sind nur in drei von sechs [110]-Zonen Überstruktureflexe vorhanden. Es liegt hier also eine Zone senkrecht zur Kippachse vor.

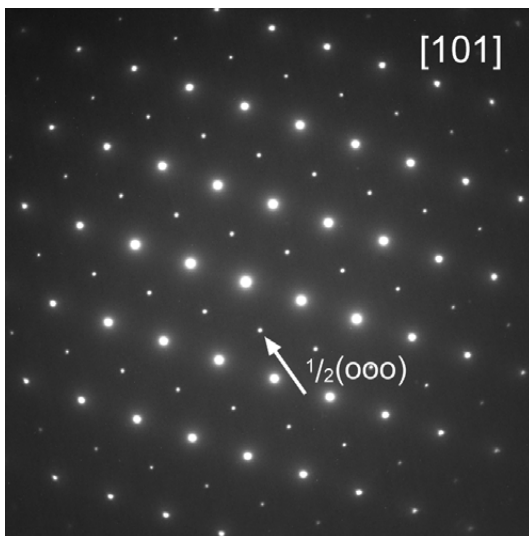
Des Weiteren zeigt sich in fast allen Beugungsbildern eine Reflexaufspaltung auf Grund der Domänenstruktur, besonders deutlich in DP3 (markiert durch einen Kreis in Abb. 4.15e). Dies deutet auf eine rhomboedrisch verzerrte Struktur hin. Aus der Orientierung der Domänenwände dieses Bereiches und der gemessenen Aufspaltung der Reflexe kann der rhomboedrische Winkel berechnet werden^[22]. Es handelt sich um eine (110)-Domänenwand. Somit ergibt sich α zu $\approx 89,3\text{--}89,4^\circ$. Aus der Pulverdiffraktion ergab sich für diese Zusammensetzung ein rhomboedrischer Winkel von $\alpha = 89,69$ ^[157]. Die Differenz dieser beiden Ergebnisse kann mit der Untersuchungsmethodik erklärt werden. Es ist möglich, dass die rhomboedrische Struktur lokal stärker verzerrt ist, jedoch im Mittel, wie in der Pulverbeugung bestimmt, geringer ausfällt. Daher ergibt sich der kleinere Winkel aus dem Elektronenbeugungsbild. Auch im Bereich DP1 lässt sich eine leichte Verbreiterung der Reflexe erkennen. Diese fällt jedoch wesentlich geringer aus. In diesem Bereich dürfte es sich um (100)-Wände handeln (edge-on in [001]-Orientierung). Aus dieser Reflexverbreiterung ergibt sich der rhomboedrische Winkel zu $\approx 89,6\text{--}89,7^\circ$. Auch dies weist auf eine lokal unterschiedliche Verzerrung der Struktur hin.



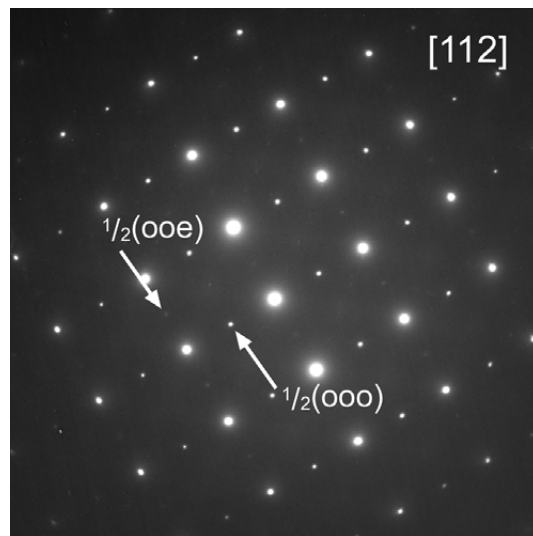
(a) Hellfeldabbildung in [001]



(b) [001]-Zone

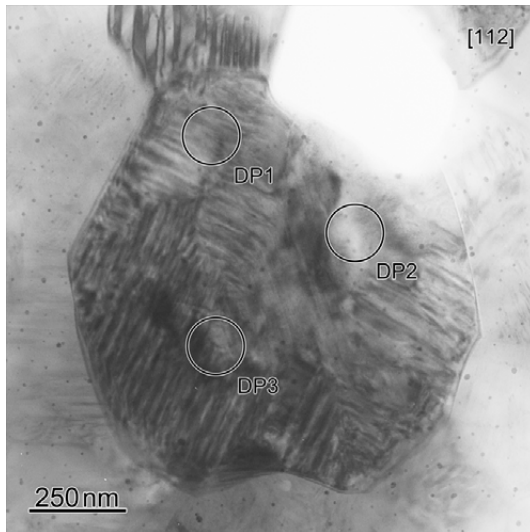


(c) [011]-Zone

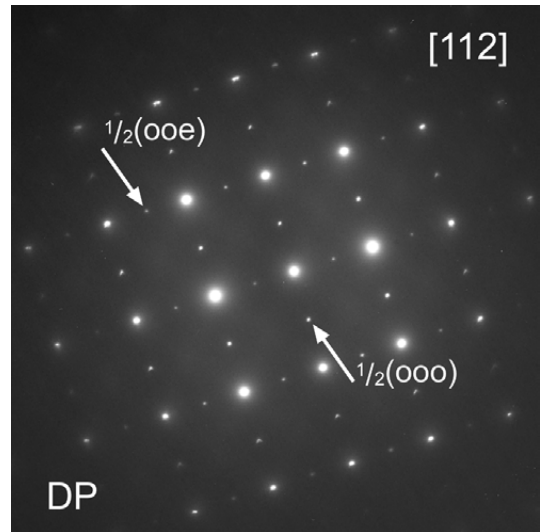


(d) [112]-Zone

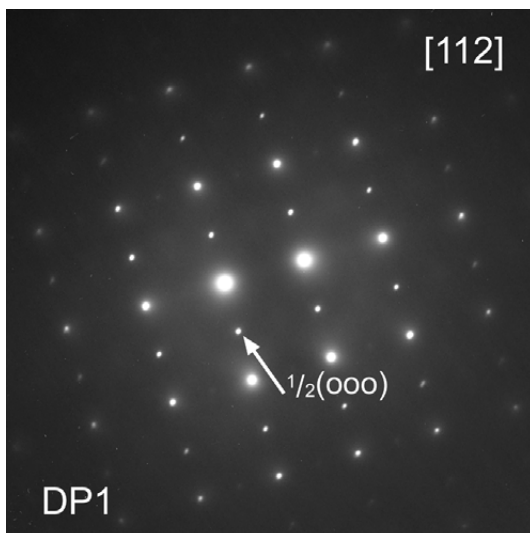
Abb. 4.13: Hellfeldabbildung und Beugungsbilder von Korn 1 der Zusammensetzung 94–5–1. Die DP sind über das gesamte Korn aufgenommen.



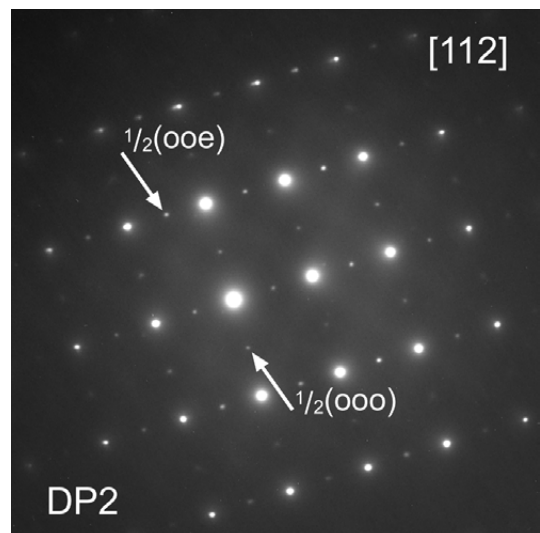
(a) Hellfeldabbildung in [112]



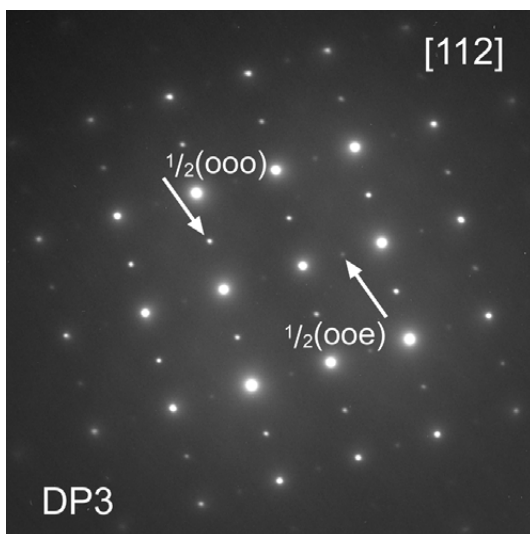
(b) [112]-Zone gesamtes Korn



(c) [112]-Zone von DP1

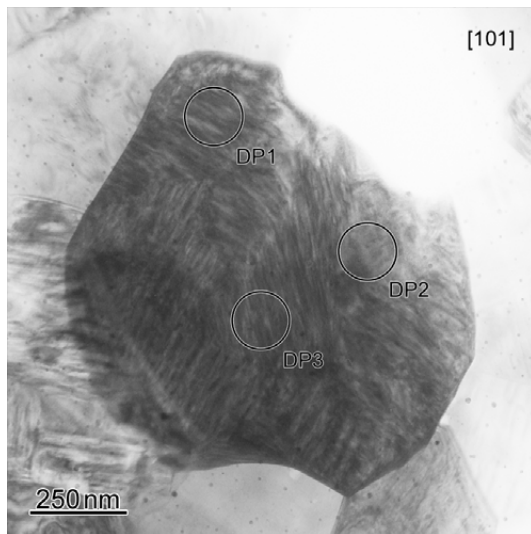


(d) [112]-Zone von DP2

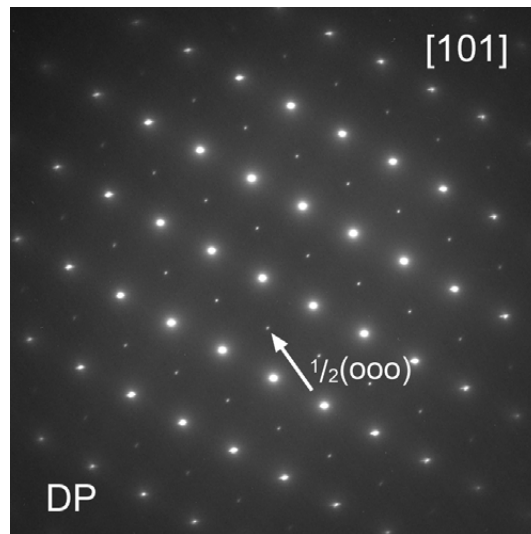


(e) [112]-Zone von DP3

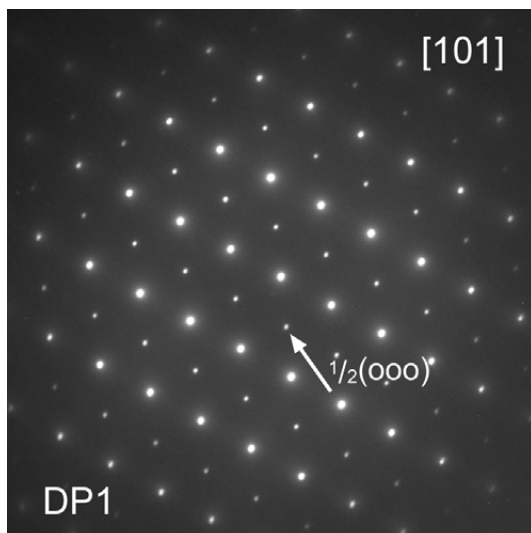
Abb. 4.14: BF und DP von verschiedenen Stellen in Korn 2 in [112]-Orientierung in 94–5–1.



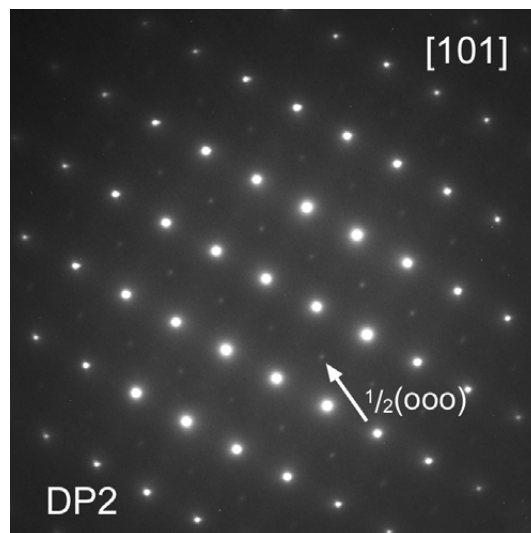
(a) Hellfeldabbildung in [101]



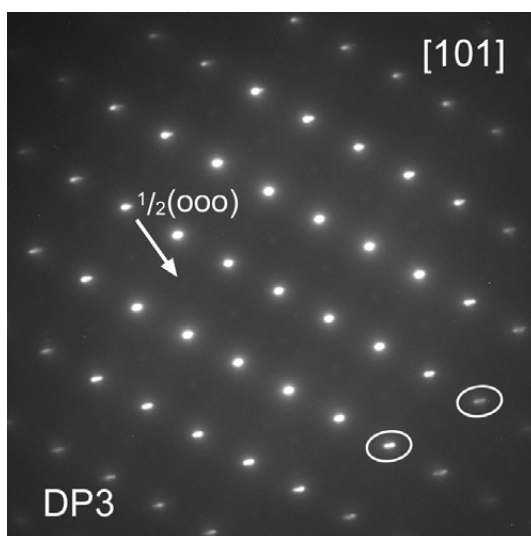
(b) [011]-Zone gesamtes Korn



(c) [011]-Zone von DP1

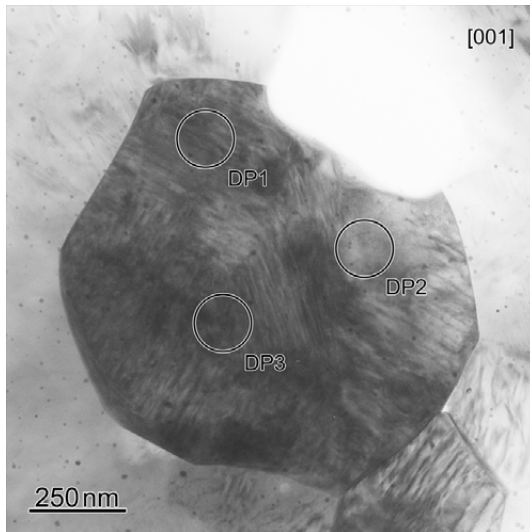


(d) [011]-Zone von DP2

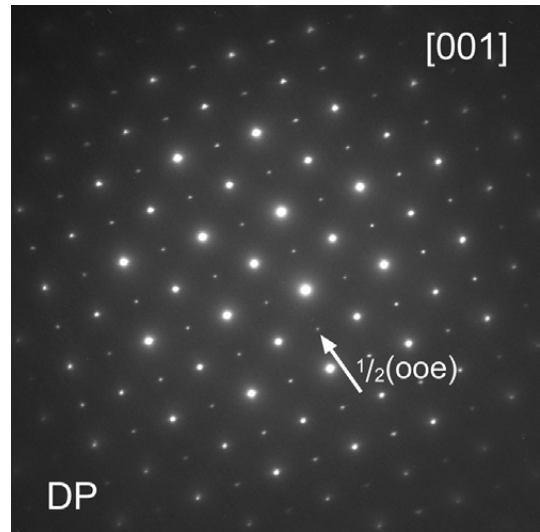


(e) [011]-Zone von DP3

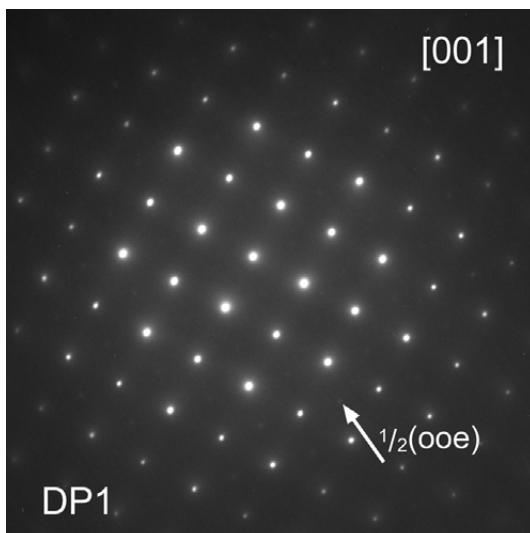
Abb. 4.15: BF und DP von verschiedenen Stellen in Korn 2 in [011]-Orientierung in 94–5–1.



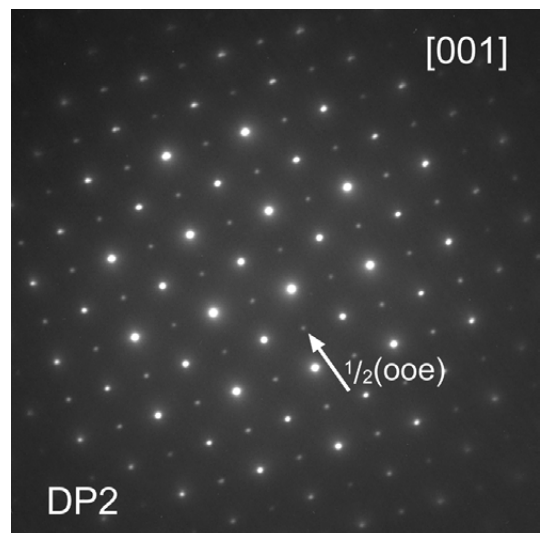
(a) Hellfeldabbildung in [001]



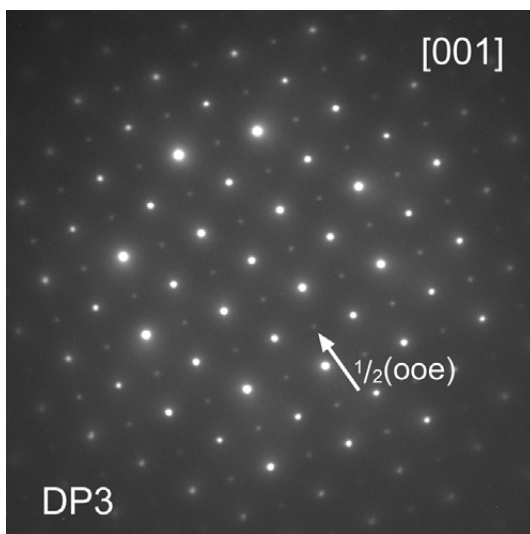
(b) [001]-Zone gesamtes Korn



(c) [001]-Zone von DP1



(d) [001]-Zone von DP2



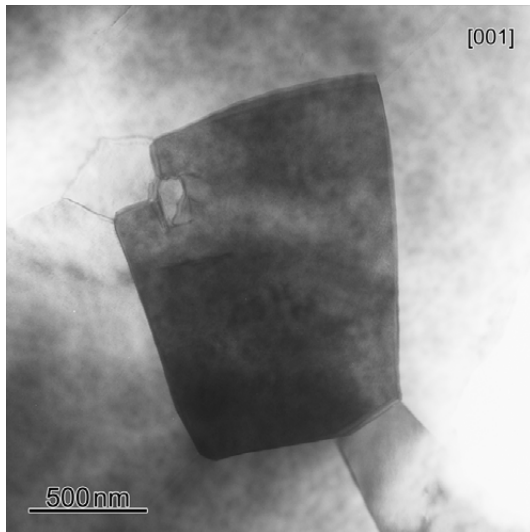
(e) [001]-Zone von DP3

Abb. 4.16: BF und DP von verschiedenen Stellen in Korn 2 in [001]-Orientierung in 94–5–1.

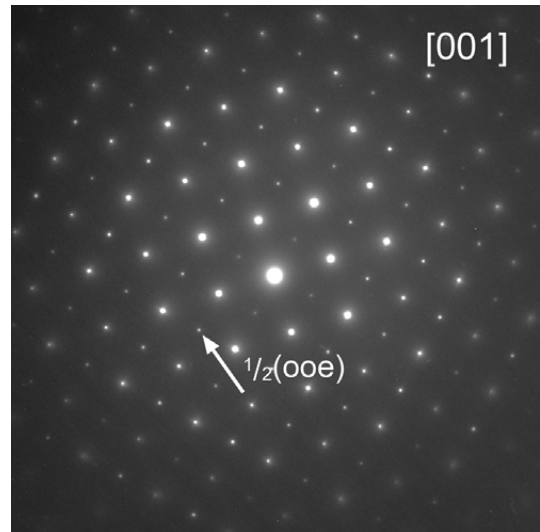
Im Vergleich zur vorherigen Zusammensetzung weist diese eine außerordentlich hohe maximale Dehnung und Polarisierung bei sehr niedriger remanenter Dehnung und Polarisierung auf^[116,117]. Diese Zusammensetzung bildet den Übergang von eher ferroelektrischem (wie 94–5–1) hin zu nicht-polarem Verhalten (wie 90–7–3 und 91–7–2). Auch das Erscheinungsbild ist unterschiedlich. Die meisten Körner zeigen nur einen sehr schwachen Kontrast bei Orientierung nahe einer Zonenachse. Der Kontrast selbst ist homogen über das Korn und weist eine leicht körnige Struktur auf (siehe Abb. 4.17a). Es ist jedoch keinerlei Domänenkontrast zu finden. Betrachtet man die Beugungsbilder, so fällt auf, dass in der [001]-Zone $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR zu finden sind, in der [011]-Zone sind die $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR nur sehr schwach und diffus zu erkennen (Abb. 4.17b, 4.17c). Dies zeigt sich auch in Abb. 4.17e für die [112]-Zone. Die rhomboedrischen Überstrukturreflexe sind schwach und diffus, die tetragonalen hingegen deutlich intensiver. Dies konnte auch schon von Schmitt *et al.*^[121] gezeigt werden. Es ergibt sich ebenfalls für diese Zusammensetzung eine Phasenkoexistenz, wobei der tetragonale Phasenanteil deutlich höher ist.

Betrachtet man Abb. 4.17d, so lassen sich auch hier $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR identifizieren. Es ist jedoch auffällig, dass diese in allen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen auftreten. Zudem sind sie alle elongiert. Nach Tab. 4.6 sollten sie zwar in allen Zonenachsen vorkommen, jedoch jeweils in nur einer Richtung. Wie schon in Abschnitt 4.1.3 erwähnt, kann dies auf Bereiche mit unterschiedlichen, jedoch in Bezug auf die pseudokubische Struktur äquivalenten, Orientierungen zurück geführt werden^[95]. Die Elongation der Reflexe ergibt sich aus der plättchenförmigen Struktur der tetragonalen Domänen, welche somit einen Größeneffekt in der Beugung zeigen. Die Reflexe sind im reziproken Gitter in Richtung der kurzen Plättchenseite stäbchenförmig verbreitert, da der Kristall nicht mehr als unendlich ausgedehnt angesehen werden kann. Abhängig von der Orientierung des reziproken Gitters ist diese Verbreiterung im Beugungsbild zu sehen oder nicht. Eine $\langle 113 \rangle$ -Zone zeigt genau diesen Effekt (Abb. 4.17f). Hier sind drei verschiedene $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR vorhanden, jeder Überstrukturreflex gehört zu einem anders orientierten tetragonalen Bereich. Nur zwei zeigen jedoch, auf Grund ihrer Orientierung, den Größeneffekt und somit eine Reflexverbreiterung, der dritte tritt als scharfer Reflex auf.

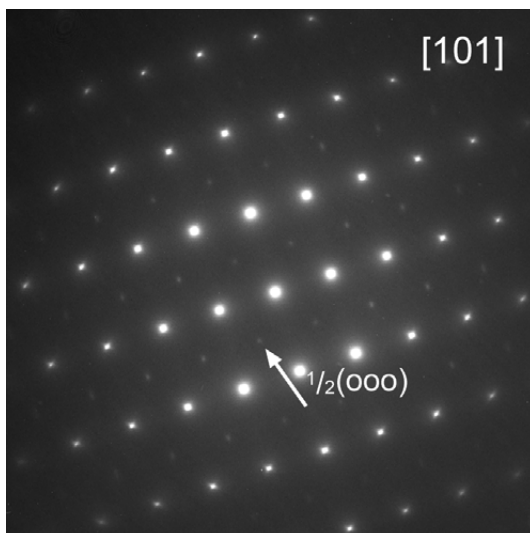
Der körnige Kontrast in dem Korn lässt sich über die Größe der Phasenbereiche erklären. Es konnte nirgends im Korn ein erhöhter Anteil rhomboedrischer Phase gefunden werden, so dass angenommen wird, dass diese homogen und auf kleiner Längenskala über das Korn verteilt ist. Aus den vorherigen Überlegungen zu den Beugungsbildern wird die tetragonale Phase auf kleiner Längenskala als homogen, jedoch in unterschiedlichen, äquivalenten Richtungen orientiert, angenommen. Die somit vorliegende Mikrostruktur aus zwei Phasen und unterschiedlichen Orientierung führt zu dem körnigen Kontrast. Dieser ist somit vergleichbar mit dem Kontrast, den polare Nanoregionen in klassischen Relaxoren hervorrufen und welcher ebenfalls körnig bis hin zur so genannten „tweed-Struktur“ erscheint^[159].



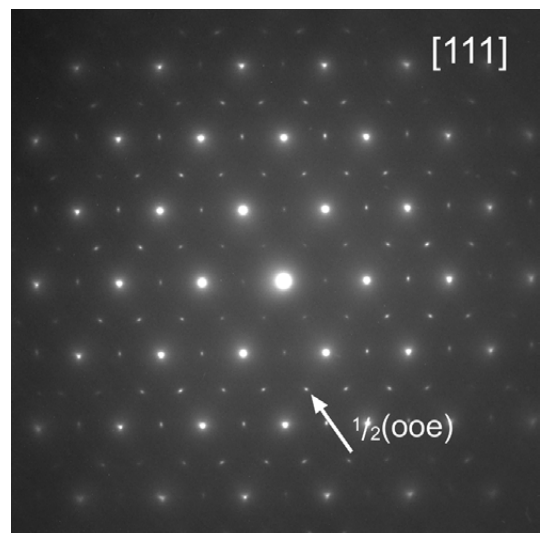
(a) Hellfeldabbildung in [001]



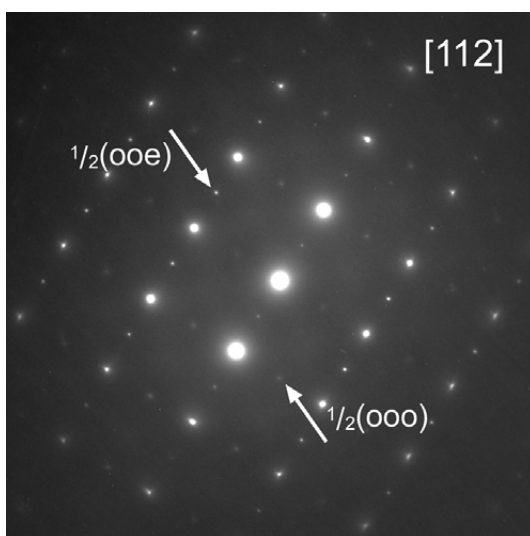
(b) [001]-Zone



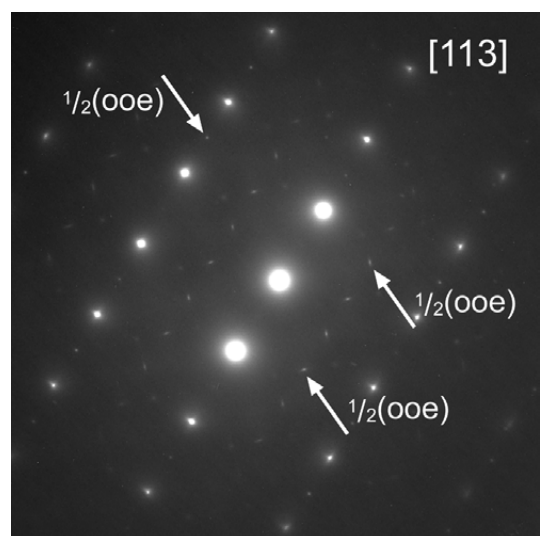
(c) [011]-Zone



(d) [111]-Zone



(e) [112]-Zone



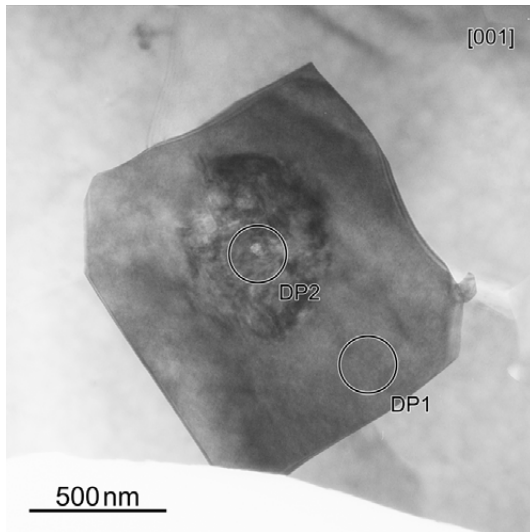
(f) [113]-Zone

Abb. 4.17: BF und DP von verschiedenen Orientierungen eines Korns in 92–6–2.

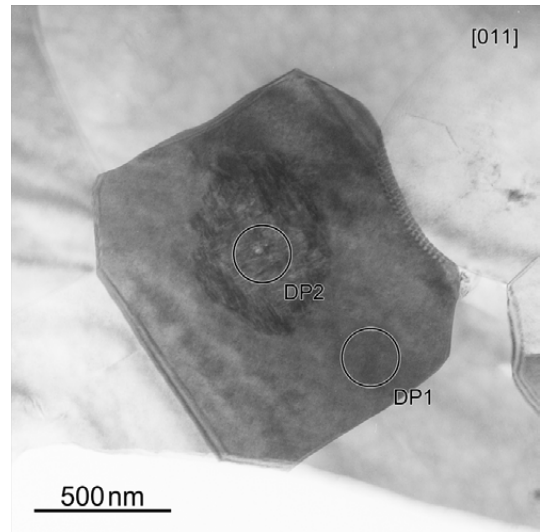
Die Zusammensetzung 0,90BNT–0,07BT–0,03KNN wurde anhand der elektromechanischen Kennwerte, mit einer schmalen Polarisation und nahezu keiner remanenten Dehnung und Polarisation, als antiferroelektrisches^[127] und später als nicht-polares^[119] Material bezeichnet. Auch diese Zusammensetzung unterscheidet sich von den beiden vorherigen. Abbildung 4.18 zeigt ein Korn in zwei verschiedenen Orientierungen. Der Kontrast ist nicht homogen. Der Großteil des Korns, hier Matrix-Korn genannt, erscheint vergleichbar zu 92–6–2. Der Kontrast ist homogen und zeigt eine körnige Struktur. In der Mitte des Korns sieht man jedoch einen Bereich mit unterschiedlichem Kontrast. Vor allem in der [011]-Orientierung (Abb. 4.18b) erscheint dieser fein gestreift, vergleichbar zu feinen lamellaren Domänen. Auch in der [001]-Orientierung ist dieser Domänenkontrast sichtbar, jedoch nicht lamellar sondern eher diffus. In beiden Orientierungen wurden Beugungsbilder dieser beiden Bereiche (DP1 für das Matrix-Korn und DP2 für den Domänenbereich) aufgenommen. $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR wurden im Matrix-Korn gefunden (Abb. 4.18c), wohingegen nur sehr schwache und diffuse $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR beobachtet wurden (Abb. 4.18d). Der Domänenbereich zeigt gerade das umgekehrte Bild, hier sind rhomboedrische Überstrukturreflexe zu finden (Abb. 4.18f) und nur schwache, diffuse tetragonale Überstrukturreflexe (Abb. 4.18e).

In Abb. 4.19 ist ein weiteres Korn der Zusammensetzung 90–7–3 zu sehen. Der Domänenbereich im Korn ist noch deutlicher zu erkennen. Auch hier wurden Beugungsbilder in verschiedenen Zonenachsen an zwei Stellen des Korns aufgenommen. Das Matrix-Korn zeigt noch stärker den körnigen Kontrast, der in manchen Orientierungen, wie [113] (Abb. 4.19h), eine leichte Vorzugsorientierung aufweist. Dies unterstützt das Modell der plättchenförmigen Phase. Auch werden im Matrix-Korn nahezu keine rhomboedrischen, sondern nur starke tetragonale Überstrukturreflexe gefunden (zu sehen in DP1 in Abb. 4.19c und 4.19i). Der Domänenbereich DP2 zeigt das umgekehrte Bild, starke rhomboedrische und keine tetragonalen ÜR (siehe Abb. 4.19e und 4.19k). Auch der Vergleich der beiden Reflexintensitäten in der [112]-Zone macht dies deutlich, die Phasen scheinen deutlich separiert in dem Korn vorzuliegen. Die lamellare Domänenstruktur ist ausgeprägter als in Abb. 4.18. Besonders in der [011]-Orientierung sind nicht nur einfach lamellare Strukturen zu erkennen, sondern es treten auch Nanodomänen, Domänen in Domänen, auf, wie sie für undotiertes $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ im Bereich der MPB beobachtet wurden^[28].

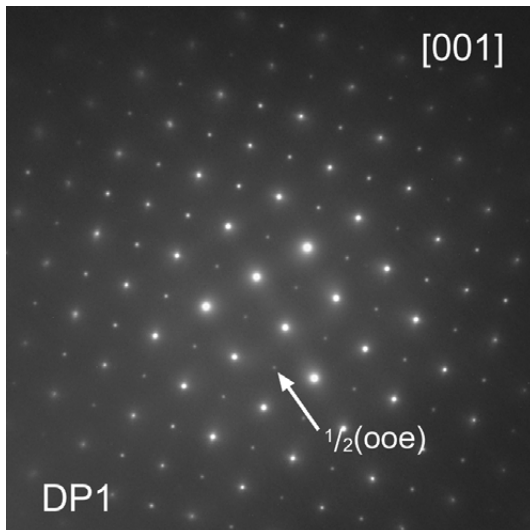
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass auch in dieser Probe eine Phasenkoexistenz innerhalb eines Korns auftritt. Jedoch liegen die Phasen, im Vergleich zu den beiden vorherigen Zusammensetzungen 94–5–1 und 92–6–2, innerhalb des Korns getrennt vor, die rhomboedrische im Domänenbereich und die tetragonale im Matrix-Korn.



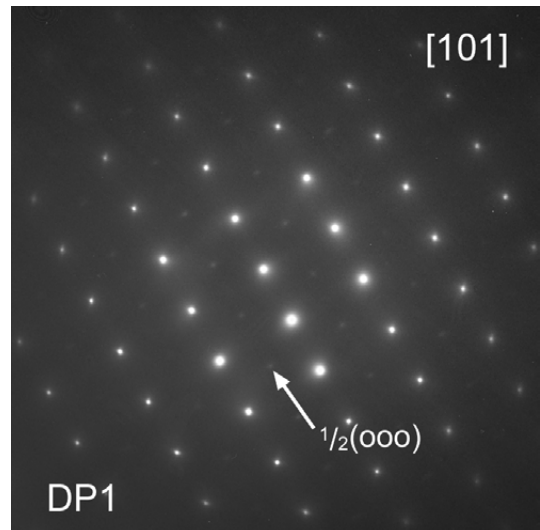
(a) Hellfeldabbildung in [001]



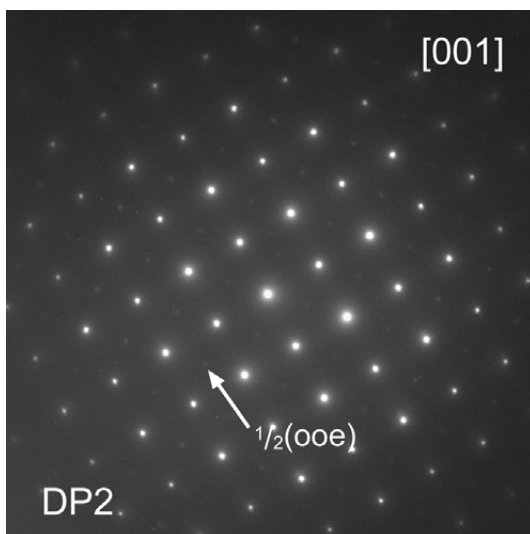
(b) Hellfeldabbildung in [011]



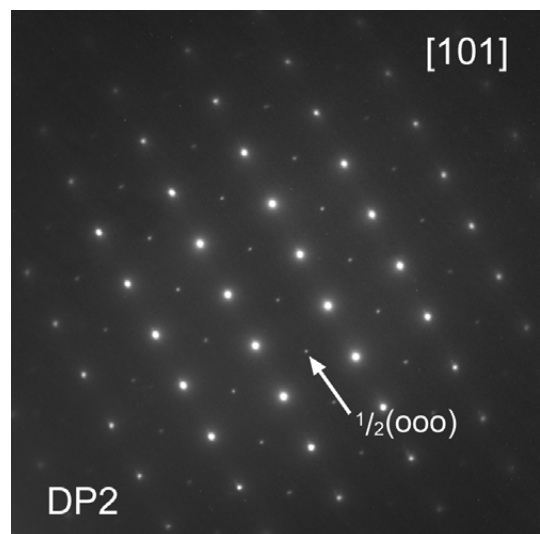
(c) [001]-Zone von DP1



(d) [011]-Zone von DP1

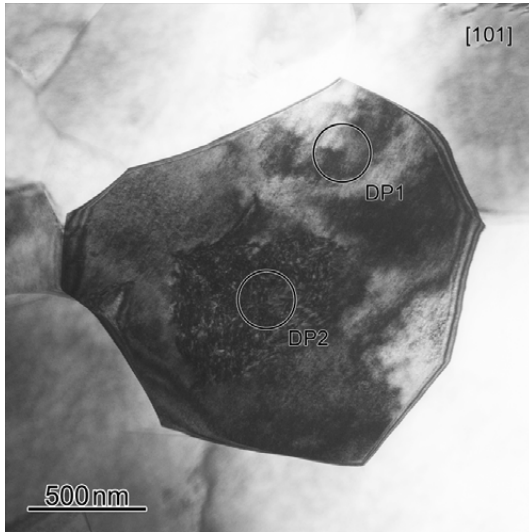


(e) [001]-Zone von DP2

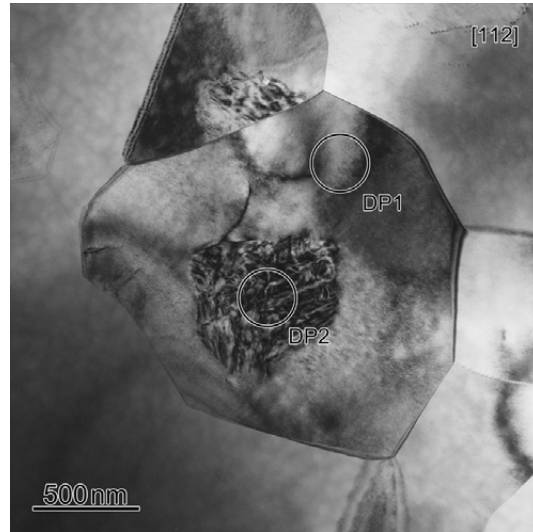


(f) [011]-Zone von DP2

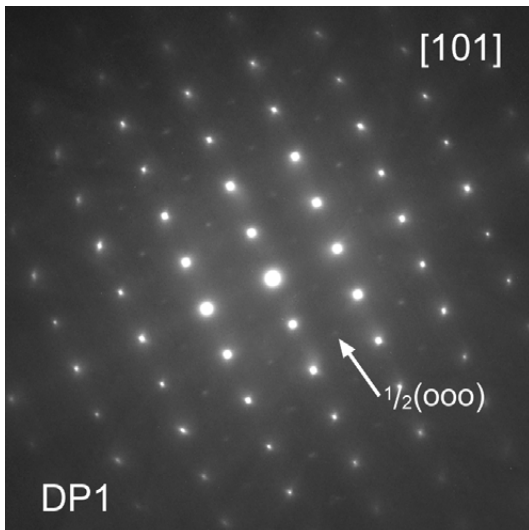
Abb. 4.18: BF und DP von verschiedenen Orientierungen und Stellen in Korn 1 in 90–7–3.



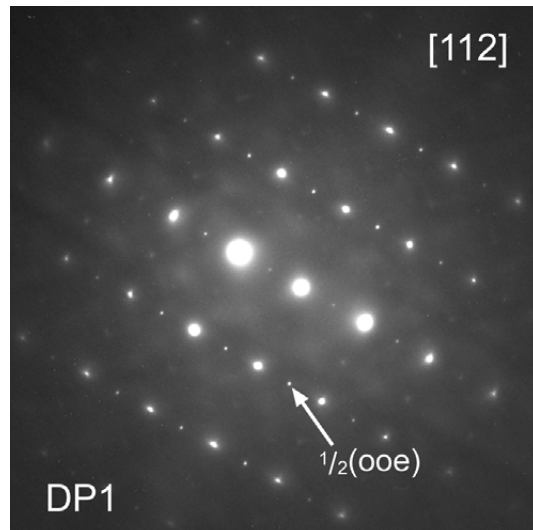
(a) Hellfeldabbildung in [101]



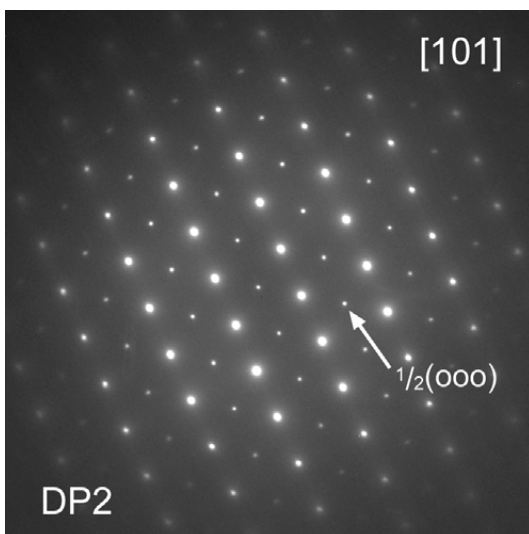
(b) Hellfeldabbildung in [112]



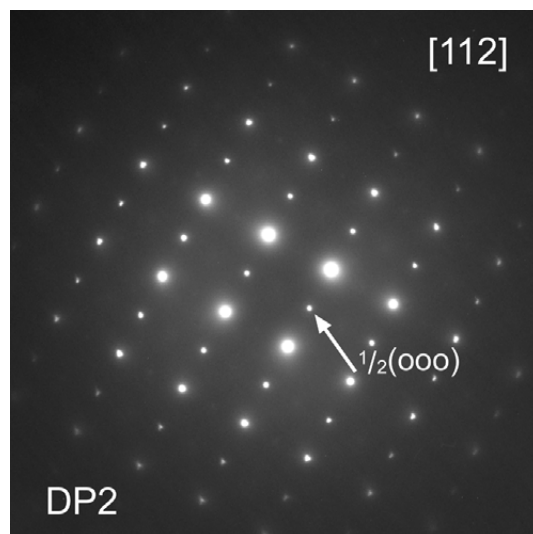
(c) [011]-Zone von DP1



(d) [112]-Zone von DP1



(e) [011]-Zone von DP2

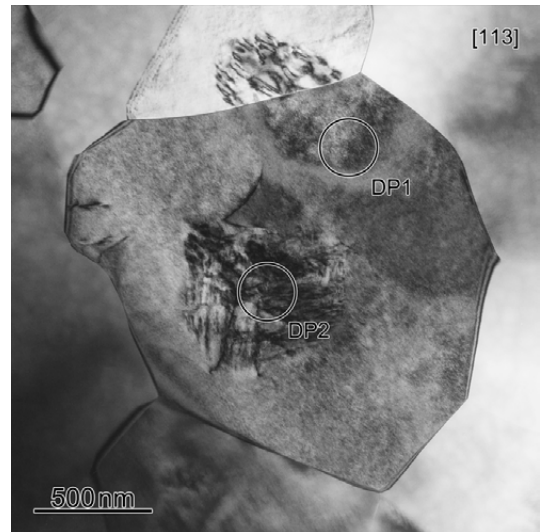


(f) [112]-Zone von DP2

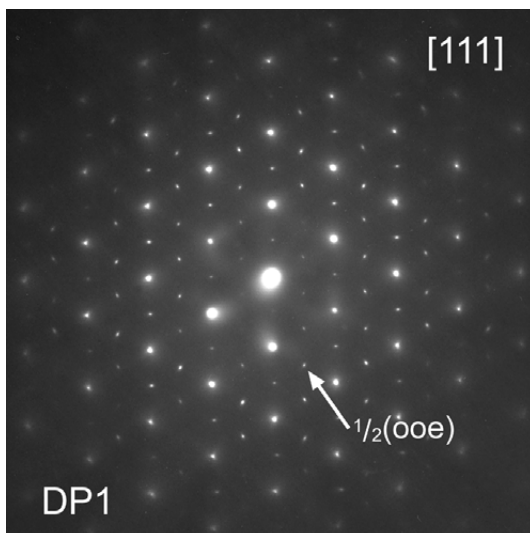
Abb. 4.19: (fortgesetzt)



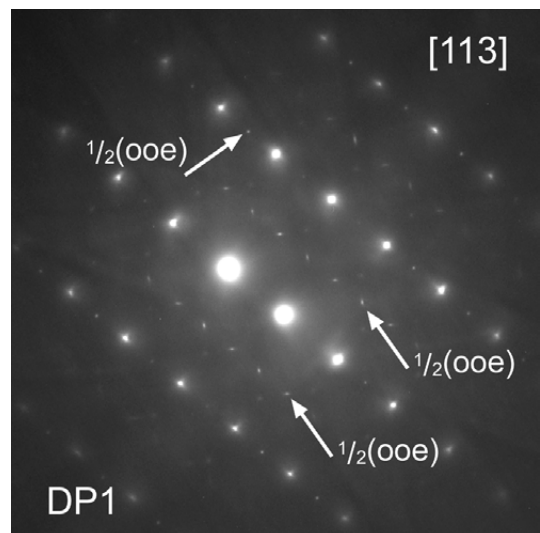
(g) Hellfeldabbildung in [111]



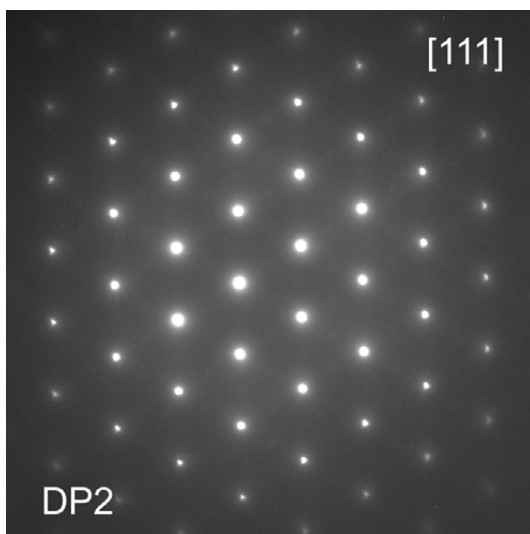
(h) Hellfeldabbildung in [113]



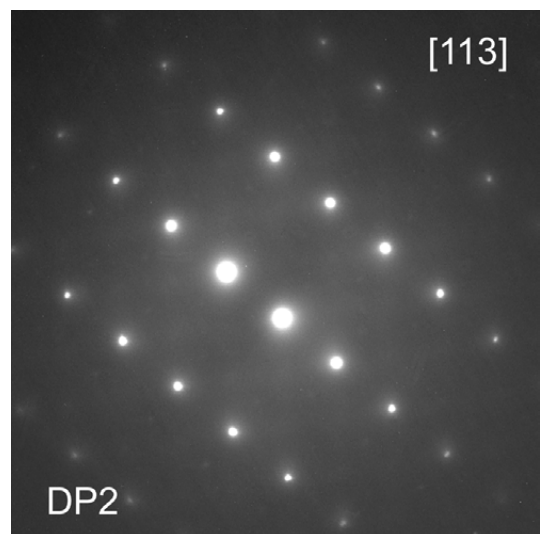
(i) [111]-Zone von DP1



(j) [113]-Zone von DP1



(k) [111]-Zone von DP2

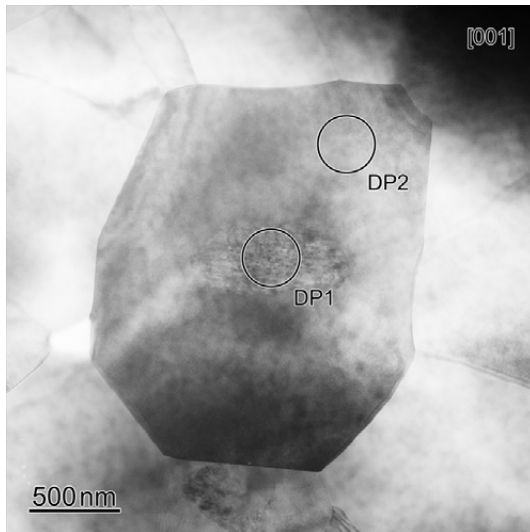


(l) [113]-Zone von DP2

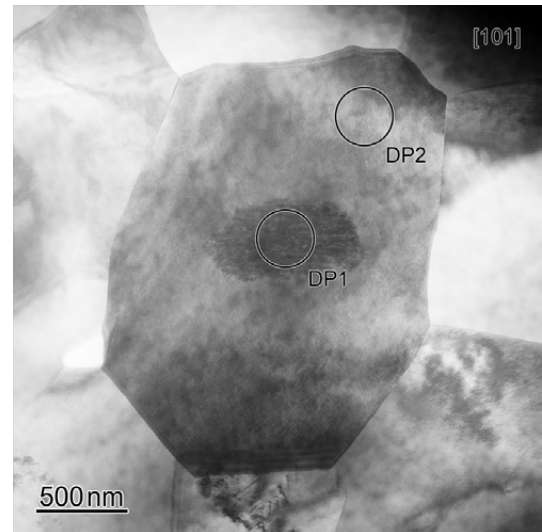
Abb. 4.19: BF und DP von verschiedenen Orientierungen und Stellen in Korn 2 in 90–7–3.

Die Proben der Zusammensetzung 0,91BNT–0,06BT–0,03KNN zeigen ähnliche, jedoch nicht ganz so ausgeprägte, elektromechanische Eigenschaften wie 92–6–2^[117]. Von ihrer Mikrostruktur zeigt sie Parallelen sowohl zu 92–6–2, als auch 90–7–3. Ein Korn vergleichbar zu 90–7–3 ist in Abb. 4.20 gezeigt. Auch hier ist ein Bereich mit feinem Domänenkontrast zu sehen. Das Matrix-Korn weist einen homogenen, körnigen Kontrast auf. Die Beugungsbilder der beiden Bereiche lassen auf eine Phasenkoexistenz innerhalb des Korns schließen. Im Matrix-Korn sind starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR zu finden (siehe Abb. 4.20e und 4.20i), wohingegen der Domänenbereich ausschließlich rhomboedrische Überstrukturreflexe aufweist (siehe Abb. 4.20d und 4.20h). Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Schmitt und Kleebe^[122] überein. Hier konnten die Überstrukturreflexe mittels Dunkelfeldabbildung den beiden Bereichen zugeordnet werden (siehe auch Abb. 4.12 in Abschnitt 4.1.3).

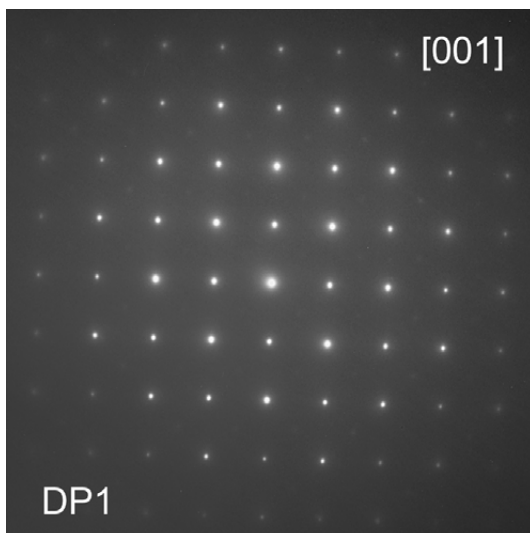
Abbildung 4.21 zeigt ein Korn, das vergleichbar mit der Zusammensetzung 92–6–2 ist. Es tritt ein homogener Kontrast über das gesamte Korn auf, der wieder eine körnige Struktur aufweist. Auch die Beugungsbilder in der [001] und [011]-Zone lassen auf eine Phasenkoexistenz schließen. Die tetragonalen Überstrukturreflexe erscheinen intensiver, was für einen höheren tetragonalen Phasenanteil spricht. Somit positioniert sich 91–6–3 vom Erscheinungsbild genau zwischen 92–6–2 und 90–7–3.



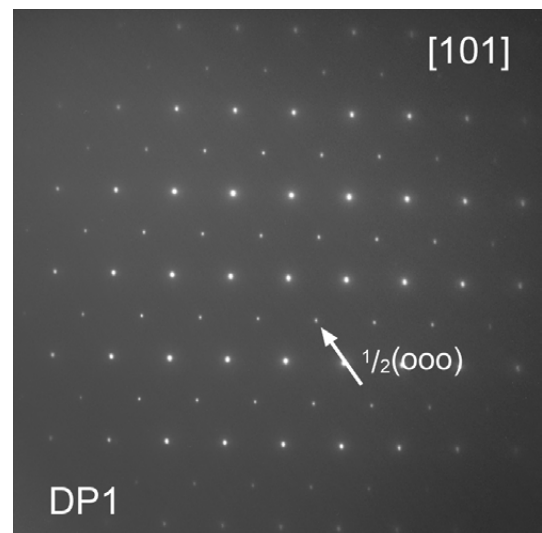
(a) Hellfeldabbildung in [001]



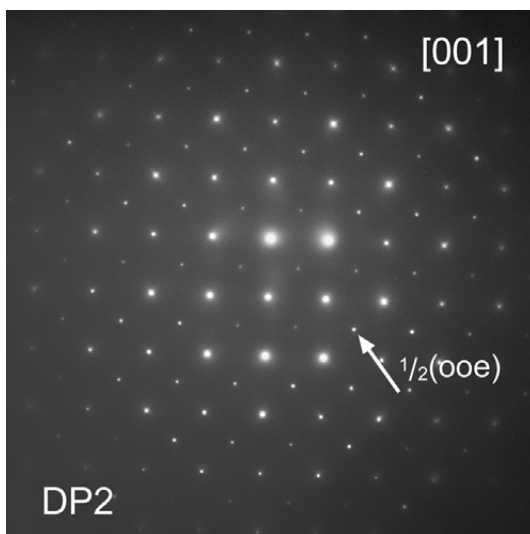
(b) Hellfeldabbildung in [011]



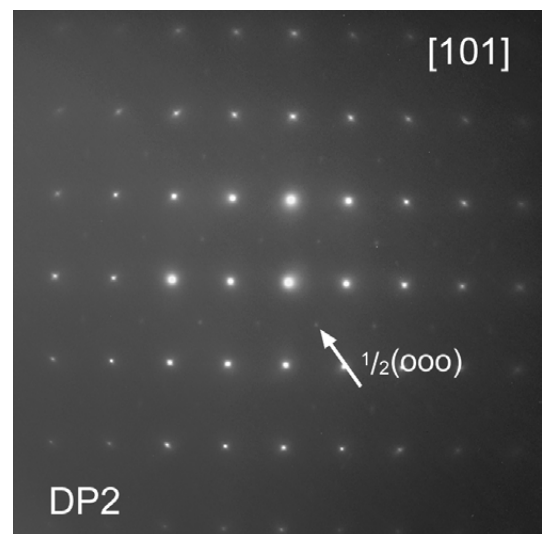
(c) [001]-Zone von DP1



(d) [011]-Zone von DP1

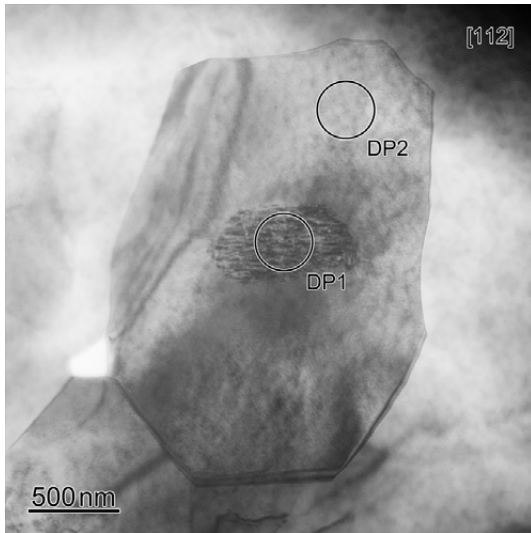


(e) [001]-Zone von DP2

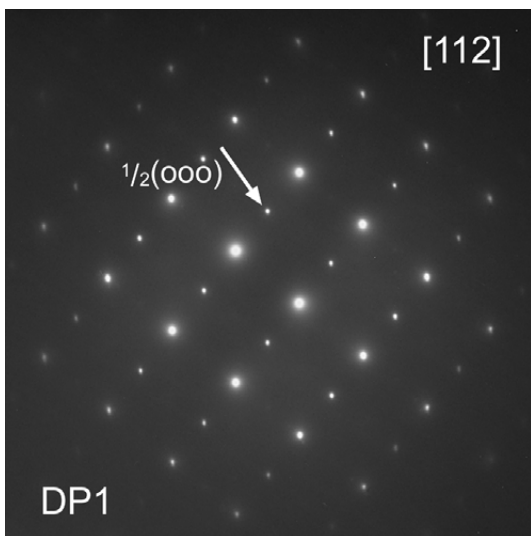


(f) [011]-Zone von DP2

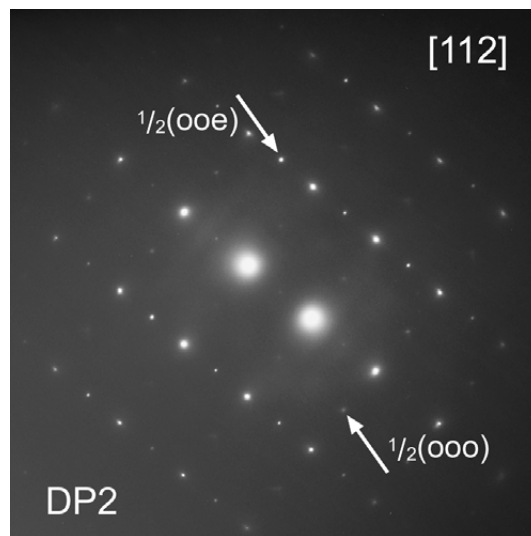
Abb. 4.20: (fortgesetzt)



(g) Hellfeldabbildung in [112]

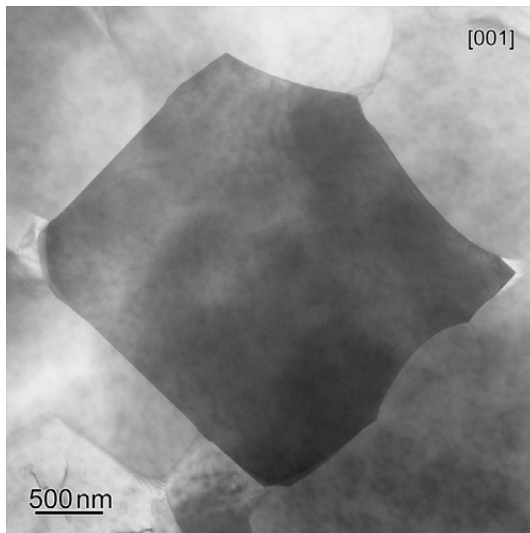


(h) [112]-Zone von DP1

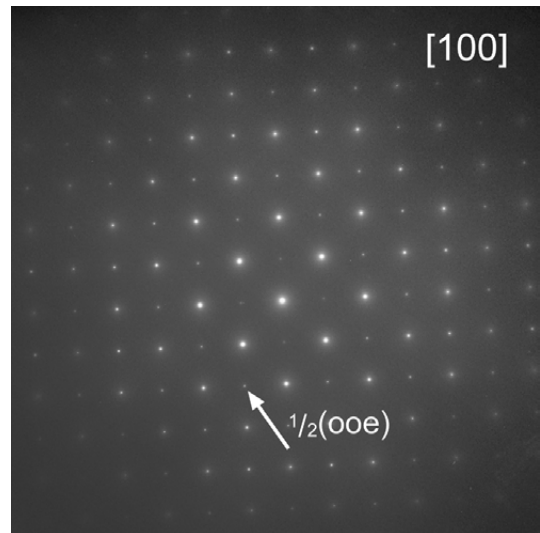


(i) [112]-Zone von DP2

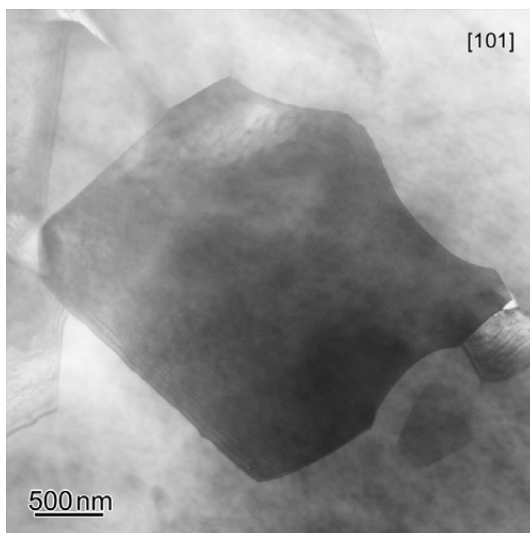
Abb. 4.20: BF und DP von verschiedenen Orientierungen und Stellen in Korn 1 in 91-6-3.



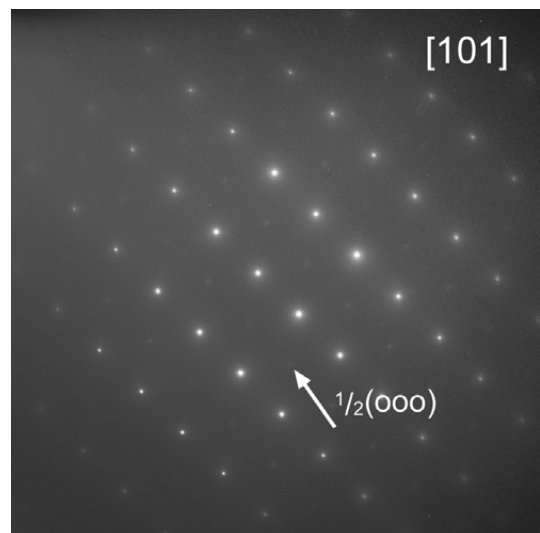
(a) Hellfeldabbildung in [001]



(b) [001]-Zone



(c) Hellfeldabbildung in [011]

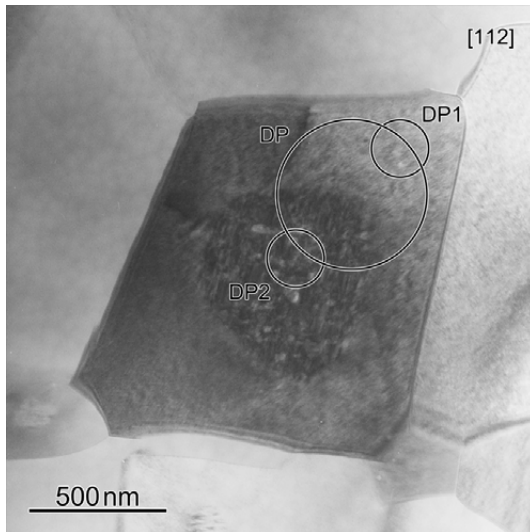


(d) [011]-Zone

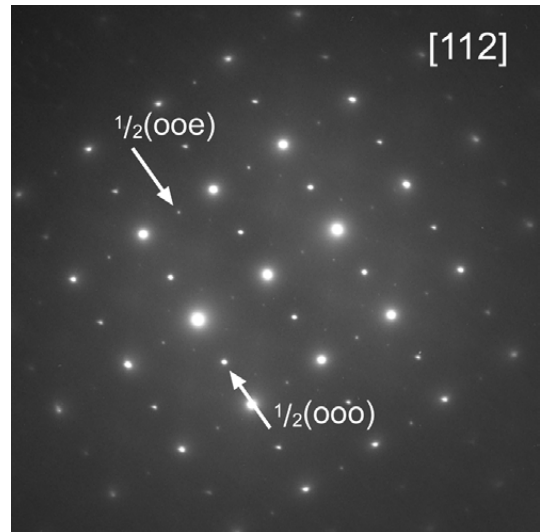
Abb. 4.21: BF und DP von zwei Orientierungen von Korn 2 in 91–6–3.

0,91BNT–0,07BT–0,02KNN

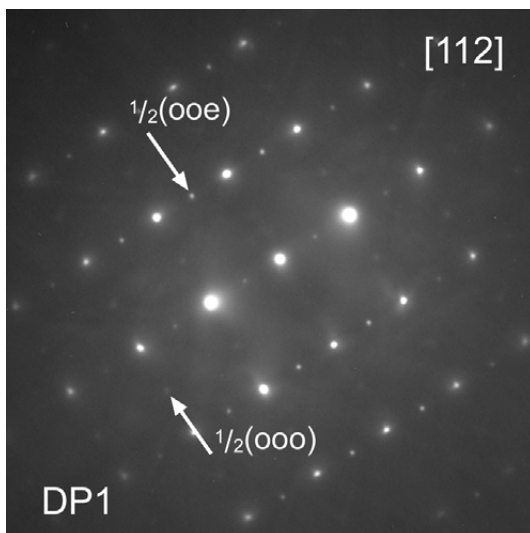
Diese Zusammensetzung zeigt eher nicht-polares Verhalten, vergleichbar zur Zusammensetzung 90–7–3 ^[117, 120]. Auch die Kontraste innerhalb des Korns sind sehr ähnlich, wie in Abbildung 4.22 zu sehen ist. Das Matrix-Korn weist die bekannte körnige Struktur mit Vorzugsorientierung auf. Innerhalb des Korns befindet sich ein Bereich mit deutlichem, eher lamellarem, Domänenkontrast. Auch hier sind die Beugungsbilder konsistent. Der Domänenbereich zeigt fast ausschließlich $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR (Abb. 4.22d), das Matrix-Korn hingegen stärkere tetragonale ÜR (Abb. 4.22c). Die übrigen Beugungsbilder machen deutlich, dass über das gesamte Korn gesehen eine Phasenkoexistenz beobachtet wird. Nur lokal sind die beiden Phasen voneinander getrennt.



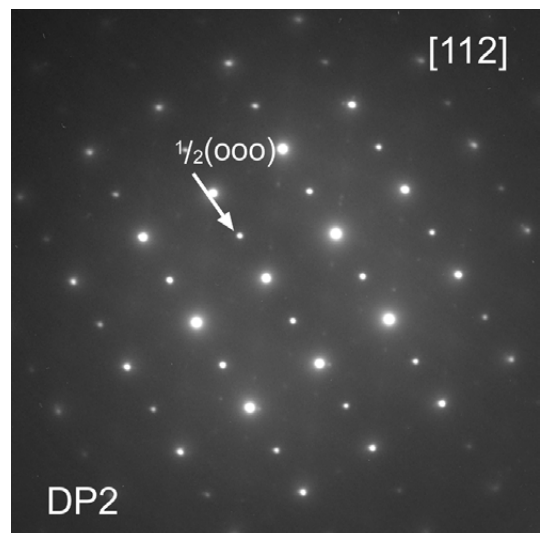
(a) Hellfeldabbildung in [112]



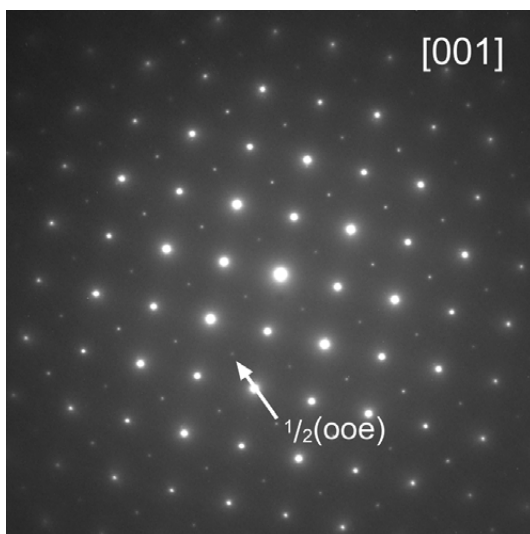
(b) [112]-Zone von DP



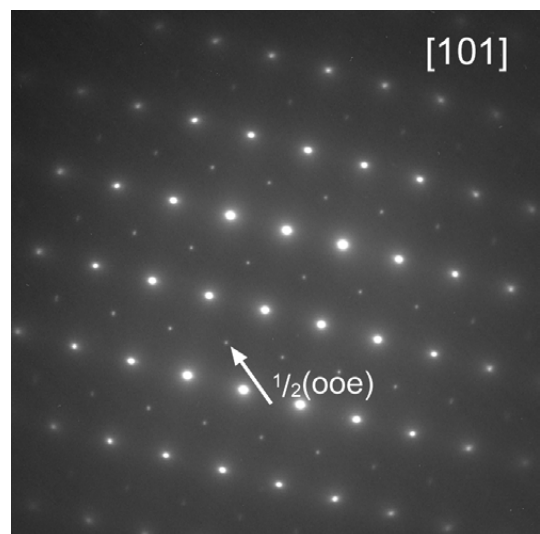
(c) [112]-Zone von DP1



(d) [112]-Zone von DP2



(e) [001]-Zone von DP



(f) [011]-Zone von DP

Abb. 4.22: BF und DP von verschiedenen Orientierungen eines Korns in 91–7–2.

Diskussion der unterschiedlichen Zusammensetzungen

Aus den Beobachtungen der einzelnen Zusammensetzungen können folgende strukturelle Charakteristiken zusammengefasst werden. Alle Zusammensetzungen können nur pseudokubisch indiziert werden, da die Differenz in den Gitterparametern, $\frac{c}{a}$ -Verhältnis bei tetragonalen Strukturen, oder den Winkeln, rhomboedrischer Winkel α für rhomboedrische Strukturen, aus den Elektronenbeugungsbildern nicht bestimmt werden kann. Nur durch Auswertung der Reflexaufspaltung auf Grund von Domänen können Rückschlüsse auf diese Parameter gezogen werden. So konnte der aus der Neutronen- und Röntgenbeugung bestimmte rhomboedrische Winkel für 94–5–1 von $\alpha = 89,69$ lokal mit $\alpha = 89,3 - 89,4$ und $\alpha = 89,6 - 89,7$ verifiziert werden. Die Abweichung kann mit der Ungenauigkeit der Auswertemethodik, aber auch mit einer möglichen lokal stärkeren Verzerrung der Kristallstruktur erklärt werden.

Tab. 4.7: Vergleich der verschiedenen BNT–BT–KNN-Zusammensetzungen.

Zusammensetzung	Domänen gesamtes Korn	lokale Domänenbereiche	ÜR Matrix-Korn	ÜR Domänenbereich
94–5–1	ja	vereinzelt	starke $\frac{1}{2}\{000\}$, sehr schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$	starke $\frac{1}{2}\{000\}$
92–6–2	nein	wenige	starke $\frac{1}{2}\{00e\}$, schwache $\frac{1}{2}\{000\}$	starke $\frac{1}{2}\{000\}$, schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$
91–6–3	nein	viele	starke $\frac{1}{2}\{00e\}$, z. T. schwache $\frac{1}{2}\{000\}$	fast nur $\frac{1}{2}\{000\}$
90–7–3	nein	sehr viele	starke $\frac{1}{2}\{00e\}$, kaum $\frac{1}{2}\{000\}$	fast nur $\frac{1}{2}\{000\}$
91–7–2	nein	sehr viele	starke $\frac{1}{2}\{00e\}$, sehr schwache $\frac{1}{2}\{000\}$	fast nur $\frac{1}{2}\{000\}$

In allen Zusammensetzungen wurden die zwei Arten von Überstruktureflexen, $\frac{1}{2}\{00e\}$ und $\frac{1}{2}\{000\}$, gefunden. Mittels Kippserie und Röntgen- und Neutronenuntersuchungen^[157], sowie Vergleich mit Literatur zu verwandten Systemen^[91,95], konnten diese zwei verschiedenen Kippsystemen zugeordnet werden. Beim Vorliegen einer $a^0a^0c^+$ Oktaederverkippung treten $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR auf. Ist eine Oktaederverkippung vom Typ $a^-a^-a^-$ vorhanden, so sind $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR sichtbar. Aus den Pulverbeugungsexperimenten^[157] konnten auch die Raumgruppen bestimmt werden, $P4bm$ für $a^0a^0c^+$ und $R3c$ für $a^-a^-a^-$. Somit liegt in allen Zusammensetzungen eine Phasenkoexistenz von rhomboedrischer und tetragonaler Phase vor.

Nach den beobachteten Kontrasten lassen sich die Proben in vier Gruppen einteilen. 94–5–1 ist die einzige Zusammensetzung, die ausgedehnte Domänenbereiche zeigt. Innerhalb eines Kornes können sich verschiedene Domänenkonfigurationen ausbilden. Meist zeigen die Domänen eine lamellare Struktur, können aber auch in geschwungener und unorientierter Form auftreten. Im Beugungsbild zeigen sich starke $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR, tetrago-

nale Überstruktureffekte treten nur sehr schwach auf. Der Hauptphasenanteil ist damit rhomboedrisch.

Die beiden Zusammensetzungen 90–7–3 und 91–7–2 weisen sehr ähnliche Kontraste und Beugungsbilder auf. Hier liegen in den meisten Körnern lokale Domänenbereiche vor, welche fast ausschließlich rhomboedrische Überstruktureffekte zeigen. Das Matrix-Korn selbst besitzt einen körnigen Kontrast und starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR. Rhomboedrische Überstruktureffekte zeigen sich nur sehr schwach. Die elongierte Form der tetragonalen Überstruktureffekte in bestimmten Zonenachsen lässt auf einen Größeneffekt schließen. Das Modell einer plättchenförmigen Phase^[95], welches für das hier untersuchte System mittels Dunkelfeld bestätigt wurde^[122], erklärt die Reflexform. In diesen Zusammensetzungen liegen also beide Phasen vor, sind jedoch lokal in den beiden beschriebenen Bereichen getrennt.

In 92–6–2 finden sich wenig Körner mit Domänenkontrast, hier dominieren Körner mit homogenem, körnigem Kontrast. Die Beugungsbilder zeigen starke tetragonale Überstruktureffekte, wobei aber auch schwache rhomboedrische Überstruktureffekte vorliegen. Auf Grund des körnigen Kontrastes wird angenommen, dass beide Phasen in kleinen Bereichen, im Nanometer-Bereich, auftreten und so homogen im Korn verteilt sind.

91–6–3 zeigt Charakteristika sowohl von 92–6–2, als auch 90–7–3. Hier liegen beide Arten von Körnern vor. Die homogenen weisen starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ und schwache $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR auf, die Körner mit Domänenbereichen fast ausschließlich $\frac{1}{2}\{00o\}$ im Domänenbereich und $\frac{1}{2}\{00e\}$ im Matrix-Korn. Diese Zusammensetzung bildet somit den Übergang zwischen 92–6–2 und 90–7–3.

Die Einteilung der Zusammensetzungen aus den Hysteresemessungen^[117] kann auf die Strukturuntersuchungen übertragen werden. Die Proben 90–7–3, 91–7–2, 91–6–3 und 92–6–2 weisen ähnliche Charakteristika auf. Sie besitzen einen höheren Anteil tetragonalen Phase und größtenteils die körnige Mikrostruktur. Sie wurden in der Gruppe nicht-polarer Zusammensetzungen mit teilweise ferroelektrischen Anteilen zusammengefasst. Die Zusammensetzung 94–5–1, die der Gruppe ferroelektrischer Zusammensetzungen zugeordnet wurde, zeigt mit der Domänenstruktur und der hauptsächlich rhomboedrischen Phase ein deutlich anderes Bild. Die wichtigsten Beobachtungen und Charakteristiken sind in Tab. 4.7 zusammengefasst. Die einzelnen Zusammensetzungen unterscheiden sich also nicht in den auftretenden Phasen, sondern in ihren Phasenanteilen und der resultierenden Mikrostruktur.

Es ist hier zu erwähnen, dass eine quantitative Auswertung der Reflexintensitäten nicht möglich ist. Dies liegt zum einen an der dynamischen Elektronenbeugung, die zu Umweganregung führen kann und somit die Intensitäten der eigentlichen Reflexe verfälscht. Zum anderen ist speziell die Intensität der gefundenen Überstruktureffekte beeinflusst durch die Größe des Oktaederkippwinkels, aber auch des Phasenanteils des entsprechenden Kippsystems, $a^0a^0c^+$ oder $a^-a^-a^-$. Die Oktaederkippwinkel konnten für einige Zusammensetzungen aus Neutronenbeugungsdaten bestimmt werden^[157] und zeigten für die jeweilige Phase kaum Änderung mit der Zusammensetzung. Sie können somit für die untersuchten Zusammensetzungen als nahezu konstant angesehen werden. Die Intensität der Reflexe spiegelt in erster Linie den Phasenanteil des Kippsystems wieder. Daher können die Intensitäten der Überstruktureffekte relativ zueinander und auch relativ zu den Hauptreflexen verglichen und die Phasenanteile abgeschätzt werden.

4.2 Kationenordnung in bleifreien Piezokeramiken

Kationenordnung ist in Perowskitsystemen möglich und wurde basierend auf einem Modell aus Röntgenbeugungsuntersuchungen für 0,94BNT–0,06BT vorgeschlagen^[109]. Eine Kombination aus DFT-Berechnungen und HRTEM-Simulationen der erhaltenen Strukturmodelle, sowie der Vergleich mit experimentell bestimmten HRTEM-Aufnahmen, sollte mögliche Kationenordnungen identifizieren oder ausschließen. Es wird keine feste Ordnung innerhalb der Elementarzelle, sondern eine Ordnung der schweren, hier Bi und Ba, und leichten, hier Na, Kationen auf den Atomsäulen vorgeschlagen. Dies führt zur selben Anzahl schwerer und leichter Kationen entlang der [001]-Richtung, jedoch in beliebiger Abfolge.

4.2.1 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wurden die Untersuchungen zur Kationenordnung in bleifreien Piezokeramiken in einer Zusammenarbeit mit dem Fachgebiet Materialmodellierung von Silke Hayn und Melanie Gröting unter der Leitung von Prof. Karsten Albe durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung zu den Grundlagen der DFT-Berechnungen kann den Dissertationen von Hayn^[141] und Gröting^[160] entnommen werden.

Basis der HRTEM-Simulationen sind die berechneten fünf BNT–BT-Strukturen der DFT-Berechnung, sowohl unrelaxiert als auch relaxiert. Somit liegen insgesamt zehn Strukturen vor. Es wurde überprüft, wie sich Änderungen der Parameter Defocus-spread, halber Konvergenzwinkel, Multislice-subsllices und Beleuchtungsmodell auf die simulierten Muster auswirken. Größere Werte für Defocus-spread und Konvergenzwinkel führen zu „verschmierteren“ Punkten in den HRTEM-Mustern, die Muster selbst ändern sich allerdings nur wenig in den Intensitäten. Auch das Einführen von Multislice-subsllices variiert die Intensitäten nur minimal. Einen größeren Einfluss hat die Änderung des Beleuchtungsmodells. Wird ein weiteres partiell kohärentes Modell (TCC – transmission cross coefficients) verwendet, so zeichnen sich die Punkte schärfer ab und auch dazwischen erscheinen neue Intensitäten, d. h. das Hauptmuster bleibt erhalten, es wird nur schärfer und durch weitere Intensitäten erweitert. Da die im Experiment aufgenommenen HRTEM-Aufnahmen grundsätzlich mit den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Parametern gut übereinstimmen, wurden diese zur Simulation aller Strukturen verwendet.

Abbildung 4.23 zeigt eine simulierte Defokus-Dicken-Karte der Probe F1E123 unrelaxiert in [001]-Richtung über einen Defokus-Bereich von 35 nm bis 80 nm und einer Dicke von 4,6 nm bis 32,4 nm (entspricht 3 bis 21 Superzellen). In dieser Karte ist der Einfluss der Dicke und des Defokus auf die Intensitätsverteilung sichtbar. Aus den Karten der einzelnen Strukturen wurde ein plausibler Dickenbereich und ein Defokusbereich der für alle Strukturen am besten zur experimentellen Aufnahme passt, ausgewählt. Der Defokus liegt somit bei 75 nm bis 80 nm Unterfokus, und die Dicke bei sechs bis acht Superzellen (entspricht 9,3 nm bis 12,4 nm). Mit diesen Defokus-Werten liegt man im Bereich des Scherzer-Defokus, der für $C_s = 1,35 \text{ mm}$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 0,00251 \text{ nm}$ bei -67 nm („–“ bedeutet hier Unterfokus) liegt.

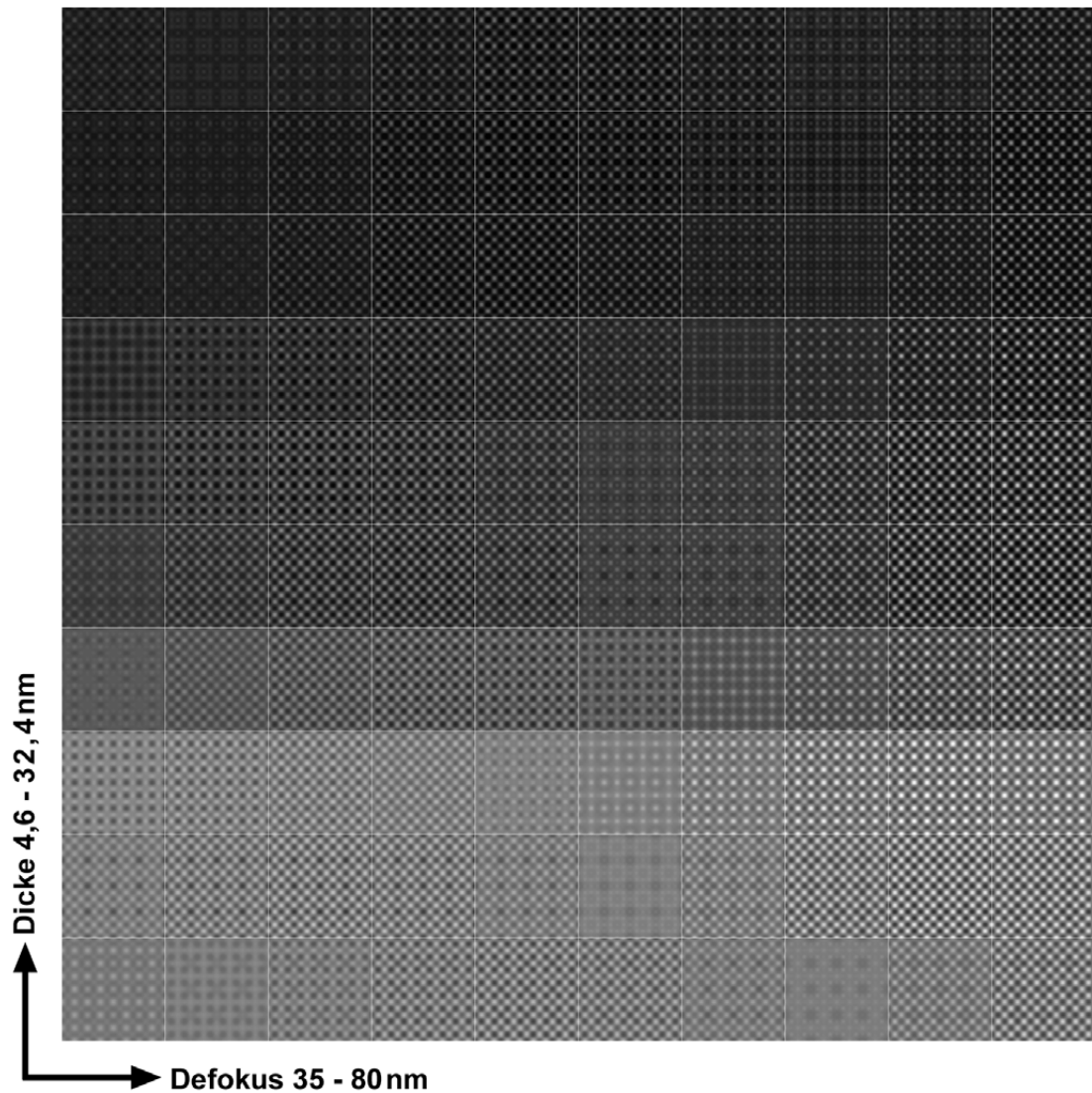


Abb. 4.23: Defokus-Dicken-Karte der unrelaxierten Struktur F1E123 entlang der [001]-Richtung.

Die HRTEM-Simulationen der fünf Strukturen unrelaxiert und relaxiert sind in Abb. 4.24 gezeigt. In der linken Spalte ((a), (c), (e), (g) und (i)) sind die simulierten Muster der unrelaxierten Strukturen, in der Rechten ((b), (d), (f), (h) und (j)) die simulierten Muster der relaxierten Strukturen, jeweils entlang der langen Achse der Superzelle, abgebildet. Diese ist für die Strukturen F1E123, F3E135 und F5E156 die [001]-Richtung, für die Strukturen statNa1 und statNa2 die [100]-Richtung². Für die gezeigten HRTEM-Simulationen wurden die $2 \times 2 \times 4$ Superzellen in a und b -Richtung verdoppelt, um einen größeren Ausschnitt für das simulierte Muster zu erhalten. Defokus-Dicken-Karten mit einem etwas größeren Defokus- und Dicken-Bereich sind dem Anhang A.3 zu entnehmen.

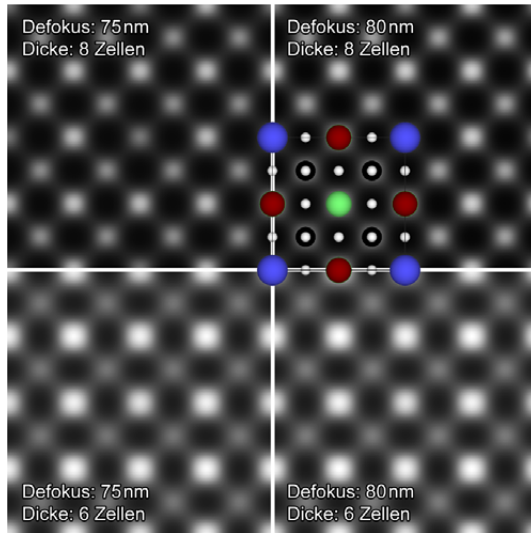
Es werden zuerst die unrelaxierten Muster verglichen. Da die Strukturen auf der kubischen Perowskitstruktur basieren, sind die Gitterparameter für alle Modelle nahezu identisch. Die Atome sitzen auf den kubischen Perowskit-Positionen. Somit unterscheiden sich

² Durch Konvertierung der Achsen und der Atompositionen kann die Zelle der zufälligen Strukturen statNax äquivalent zu den anderen aufgestellt werden, so dass auch hier die [001]-verwendet werden kann. Da die Daten allerdings in ersterer Form vorlagen, wurden die Zellen nicht mehr transformiert sondern nur die Blickrichtung variiert.

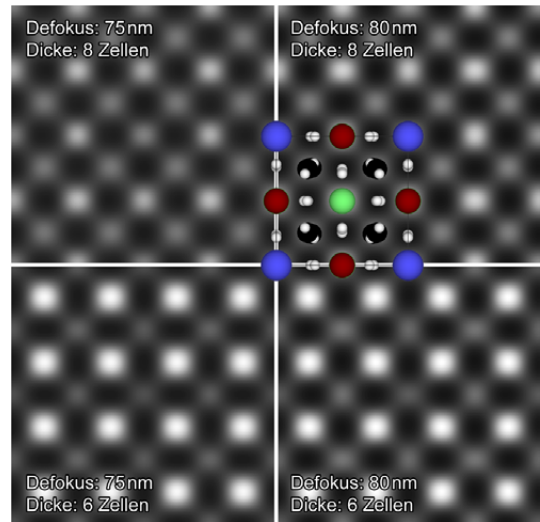
diese Strukturen nur in der Art der Besetzung dieser Plätze. Wie in Abb. 3.1b gesehen, ist diese entlang der langen Achse für alle Strukturen unterschiedlich. Vor allem die Anzahl der schweren (hier Bi und Ba) und leichten (Na) Kationen pro Atomsäule variiert. Werden die Simulationen betrachtet, so ist der Einfluss dieser Besetzung auf die Muster zu erkennen. Alle fünf Strukturen lassen sich deutlich voneinander unterscheiden. Manche Atomsäulen entlang dieser Richtung erscheinen hell, andere dunkel und andere eher hellgrau, abhängig von der Besetzung, aber auch dem Defokus und der Dicke. Erst durch den Vergleich mit dem Strukturmodell können die Atomsäulen und die darauf befindlichen Kationen identifiziert werden. Aus diesem Grund ist für jede Struktur das Modell in die Simulation eingezeichnet.

Werden die relaxierten Strukturen betrachtet, so ist auch hier sichtbar, dass die einzelnen Besetzungen voneinander unterschieden werden können. Besonders zeigt sich der Einfluss der Atomauslenkungen, insbesondere der A-Kationen und Sauerstoffe, auf die simulierten Bilder. Die B-Kationen sind hauptsächlich in *c*-Richtung, jedoch kaum in *a* und *b*-Richtung ausgelenkt, so dass dies einen untergeordneten Einfluss in der Simulation hat. Interessant ist, dass trotz der Freigabe der Zellparameter und der Winkel für die Relaxation, sich nur die Zellparameter verändert haben. Die Winkel betrugen weiterhin 90°. Die Zellparameter änderten sich zu orthorhombisch, wobei sie in der Tendenz tetragonal wurden. Dies spielt jedoch für die hier durchgeführten Simulationen und Diskussion der Kationenordnung eine untergeordnete Rolle. Detaillierte Angaben zur Berechnung ist der Dissertation von Silke Hayn zu entnehmen^[141]. Die Änderungen der Struktur bedingen eine Verkipfung der Sauerstoffoktaeder, was in den Strukturmodellen gut zu erkennen ist (siehe Abb. 4.25). Abhängig von der Stärke dieser Verkipfung und der Auslenkung der Kationen kann dieser Einfluss in der unsymmetrischen Erscheinung der hellen und dunklen Bereiche im Vergleich zur unrelaxierten Struktur beobachtet werden.

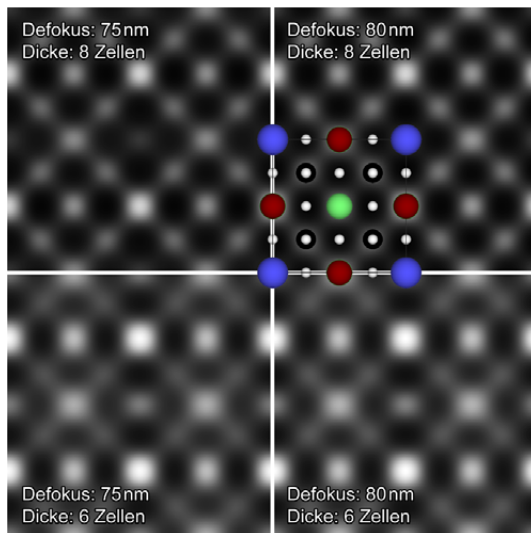
An dieser Stelle ist anzumerken, dass sich die verschiedenen Strukturen anhand der Simulationen sowohl in der unrelaxierten als auch in der relaxierten Form eindeutig unterscheiden lassen. Es gilt nun diese Ergebnisse mit den experimentellen Aufnahmen zu vergleichen, um Aussagen über die reale Struktur treffen zu können.



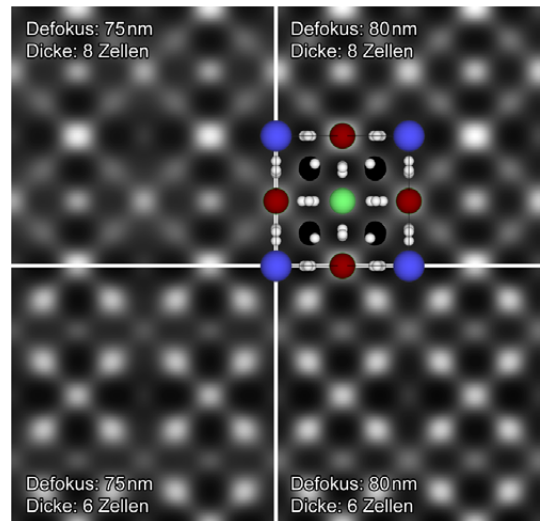
(a) F1E123 unrelaxiert



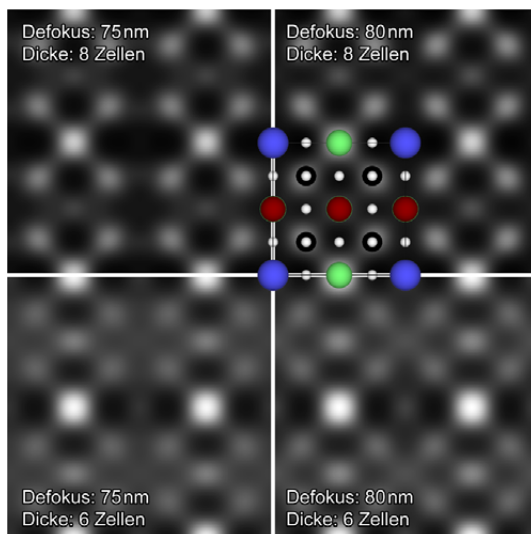
(b) F1E123 relaxiert



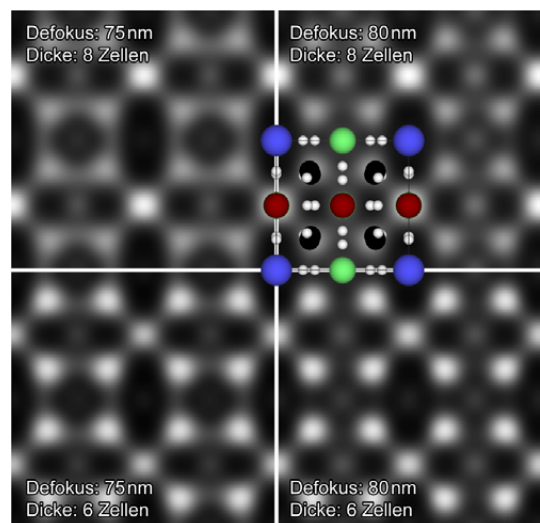
(c) F3E135 unrelaxiert



(d) F3E135 relaxiert

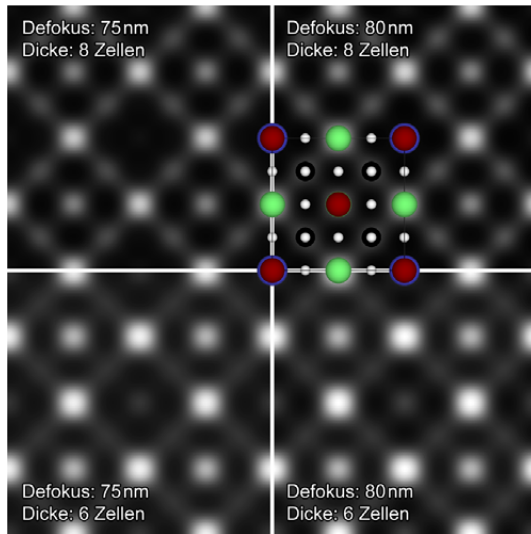


(e) F5E156 unrelaxiert

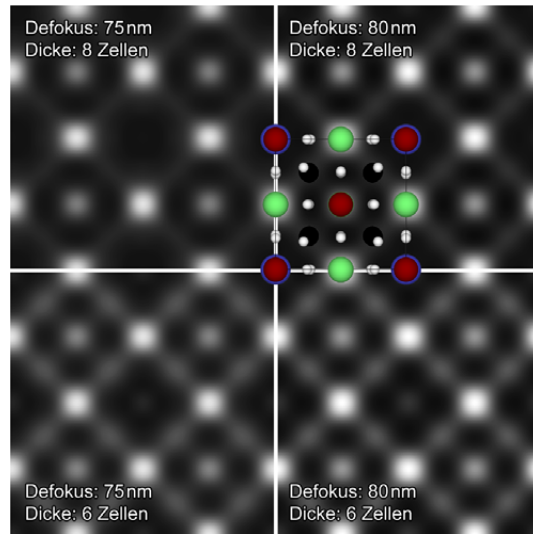


(f) F5E156 relaxiert

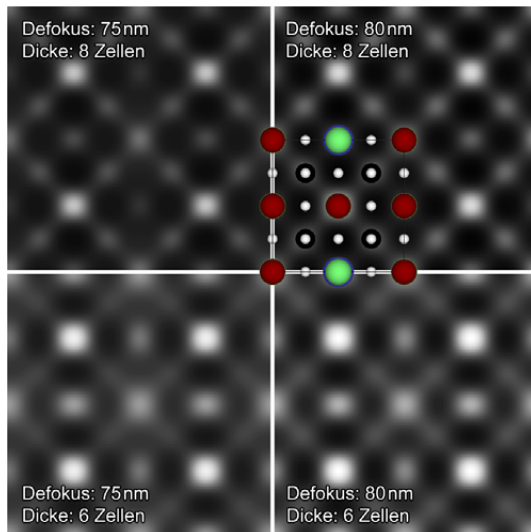
Abb. 4.24: (fortgesetzt)



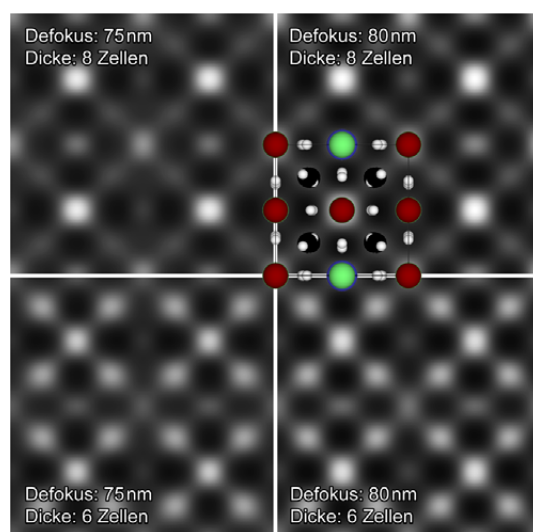
(g) statNa1 unrelaxiert



(h) statNa1 relaxiert



(i) statNa2 unrelaxiert



(j) statNa2 relaxiert

Abb. 4.24: HRTEM-Simulation der fünf BNT–BT-Strukturen. In der linken Spalte sind die unrelaxierten, in der rechten die relaxierten Strukturen zu sehen. Es wurde jeweils der selbe Dicken- und Defokusbereich ausgewählt. Die Simulation erfolgte entlang der langen Achse der Superzellen, d. h. bei (a) bis (f) entlang [001], bei (g) bis (j) entlang [100]. Außerdem ist in jedem Bild die projizierte Struktur entlang der Blickrichtung als Modell eingefügt, die Farbkodierung ist entsprechend Abb. 3.1b.

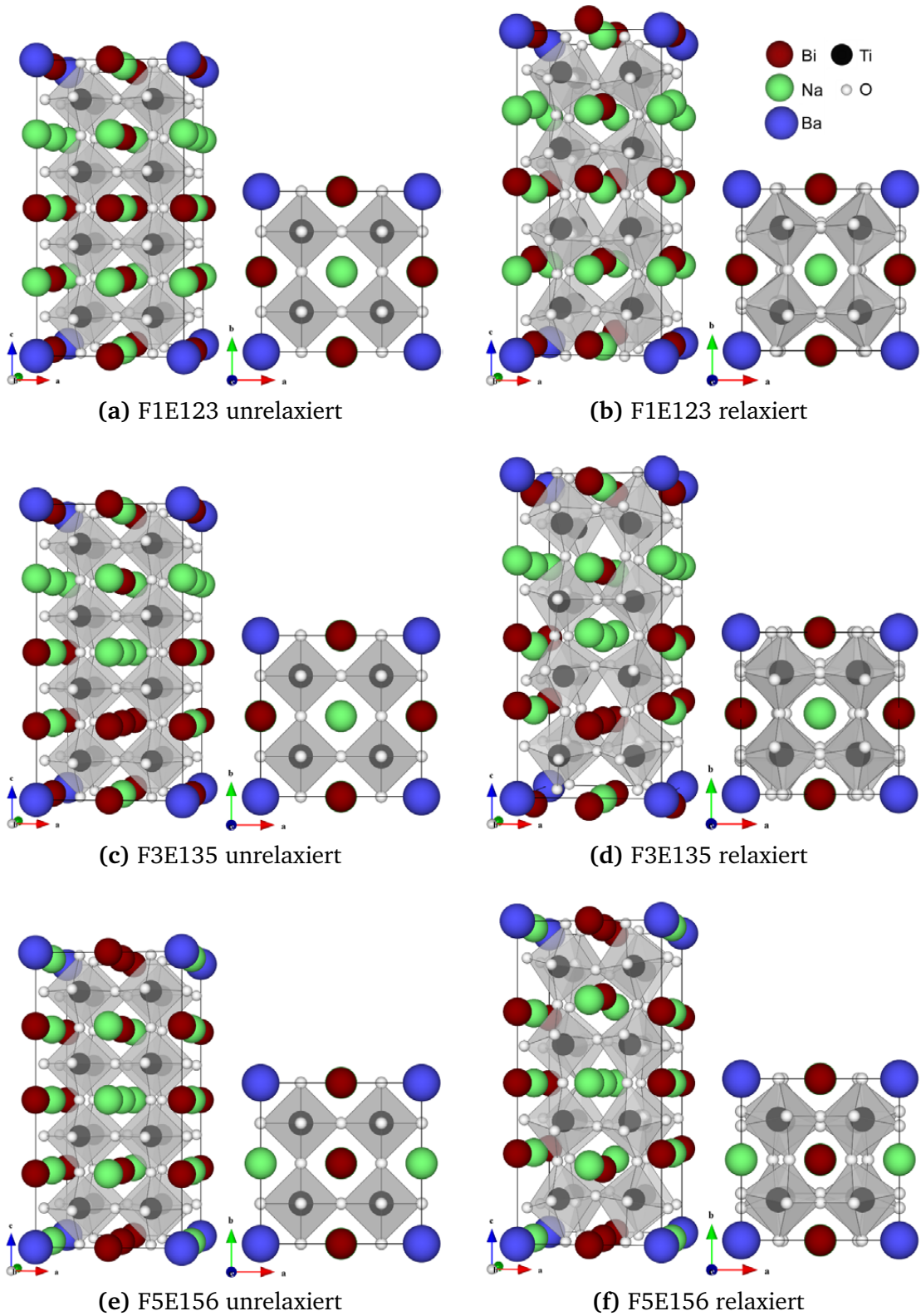
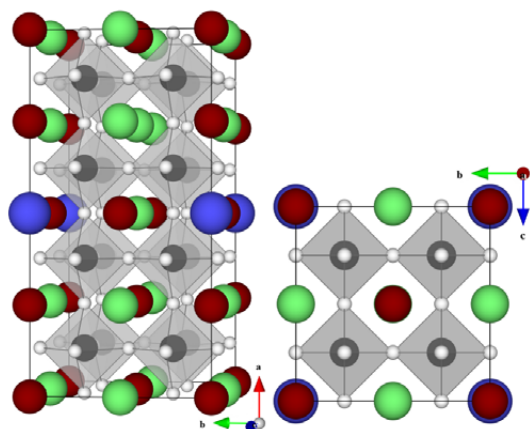
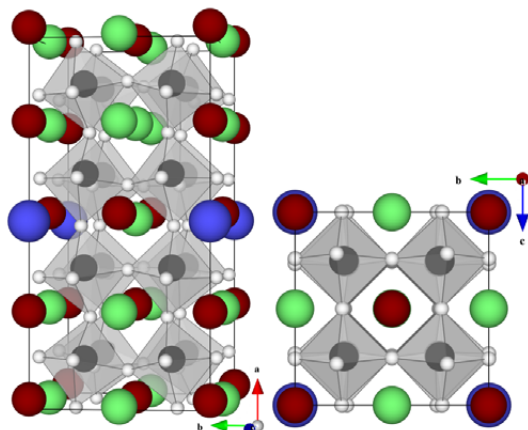


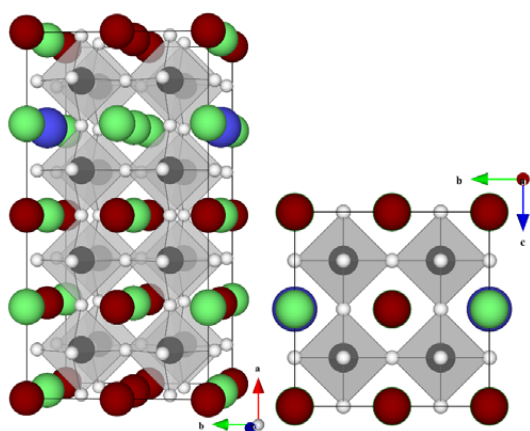
Abb. 4.25: (fortgesetzt)



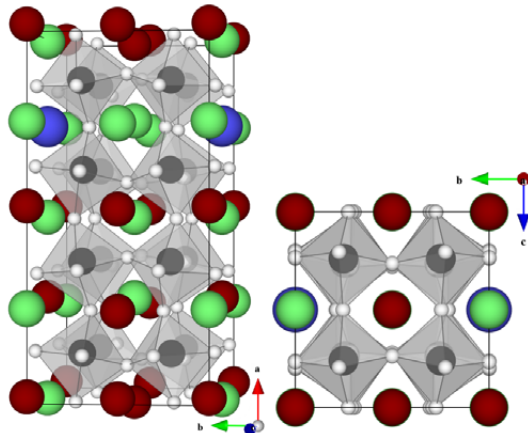
(g) statNa1 unrelaxiert



(h) statNa1 relaxiert



(i) statNa2 unrelaxiert



(j) statNa2 relaxiert

Abb. 4.25: Strukturmodelle der fünf BNT-BT-Strukturen. Gezeigt ist jeweils eine perspektivische Darstellung, in der die Verkipfung der Oktaeder zu erkennen ist, und eine Projektion entlang der langen Achse.

Abbildung 4.26a zeigt einen Ausschnitt der Probenstelle, die für die HRTEM-Aufnahme ausgewählt und in $[001]_{pc}$ orientiert wurde³. Über den Bereich im weißen Rahmen wurde die inverse Fouriertransformierte (inverse fast fourier transformation – iFFT) dieser Stelle gelegt, ausgewählt wurden hierbei die Reflexe bis 110 ohne den Primärstrahl. Ein kleinerer Bereich ist in Abb. 4.26b vergrößert dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass sich das HRTEM-Muster nicht homogen über den gesamten Bereich darstellt, sondern kleine homogene Bereiche, in der Größe von etwa 5 bis 20 nm, sichtbar sind. Für den Vergleich mit den fünf Strukturen wurde ein möglichst homogener Bereich ausgewählt (schwarzer Rahmen). Dieser wurde sowohl mit den HRTEM-Simulationen der unrelaxierten als auch der relaxierten Strukturen verglichen. Hierbei zeigte sich, dass nur zwei Strukturen bzw. Atombesetzungen in Frage kommen, dies sind F1E123 in der unrelaxierten und relaxierten Form. Der Vergleich mit dem experimentell aufgenommenen Bereich ist in Abb. 4.27 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die beiden Simulationen, oben der unrelaxierten (a) und unten der relaxierten F1E123-Struktur (c), von der Art und der Anordnung des Musters gut übereinstimmen. Im qualitativen Vergleich entspricht die unrelaxierte Struktur eher der Realstruktur. Die Simulation der relaxierten Struktur weist eine asymmetrische Form der Punkte auf. Dies kann hauptsächlich auf die Auslenkung der Atome von der idealen Position in der Atomsäule zurückgeführt werden. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass in der berechneten relaxierten Struktur die Auslenkung stärker ist als in der Realstruktur. Die Realstruktur liegt somit vermutlich zwischen der relaxierten und unrelaxierten F1E123-Struktur. Die Besetzung auf den Atomsäulen ist jedoch in beiden Strukturen gleich und führt daher zu ähnlichen Intensitäten im Muster. Der Vergleich der iFFT mit den HRTEM-Simulationen der übrigen Strukturen aus Abb.-4.24 lässt erkennen, dass keine von der Art des Musters mit dem Experiment besser übereinstimmen. Es ergeben sich Intensitätsmuster, die experimentell nicht beobachtet wurden. Werden die mittels DFT-Berechnung erhaltenen Strukturen untereinander verglichen, so ist sichtbar, dass die Struktur F1E123 und somit diese Atomanordnung die niedrigste Energie als Funktion des Zellvolumens aufweist (siehe Abb. 4.28). Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der HRTEM-Simulationen und ist somit ein weiterer Hinweis, dass diese Art der Kationenordnung dem realen Fall am nächsten kommt. Eine nähere Betrachtung der DFT-Berechnungen ist in der Dissertation von Silke Hayn^[141] gegeben.

Wie schon zuvor erwähnt und in den Abb. 4.26 gezeigt, erscheint das HRTEM-Muster nicht homogen über den gesamten Bereich. Es treten kleine Bereiche mit homogenem Kontrast auf. Solch unterschiedliche Kontraste können allgemein auf verschiedene chemische Zusammensetzung, unterschiedliche Atomordnung oder unterschiedliche Orientierung zurückgeführt werden. Im Rahmen der zur Verfügung stehenden Techniken, wie EDX, konnten keine chemischen Inhomogenitäten detektiert werden. Es ist allerdings anzumerken, dass geringe Unterschiede im Prozentbereich mit dieser Methode nicht detektiert und somit nicht ausgeschlossen werden können. Vergleicht man verschiedene Bereiche der experimentellen Aufnahme mit den HRTEM-Simulationen der verschiedenen Strukturen, so lassen sich keine weiteren Übereinstimmungen finden. Daher wird angenommen, dass eine unterschiedliche Atomordnung nicht für die Kontrastvariationen verantwortlich ist. Eine Orientierung in einer im pseudokubischen äquivalenten $\langle 100 \rangle$ -Richtung, $[100]$, $[010]$

³ Die HRTEM-Aufnahmen stammen von Ljubomira Schmitt im Rahmen des SFB 595.

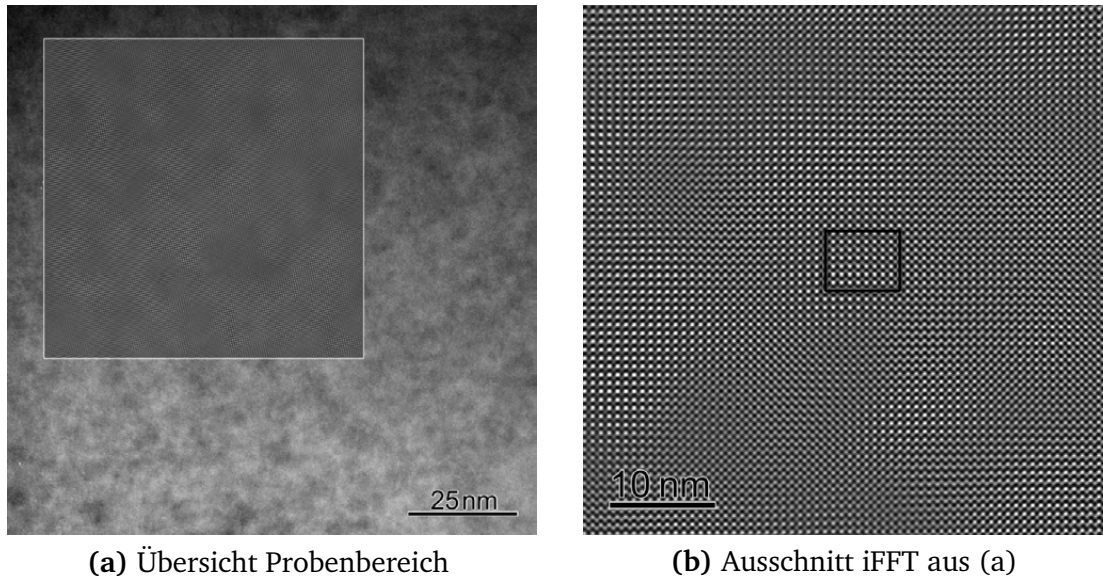


Abb. 4.26: Übersicht der Probenstelle für die HRTEM-Untersuchungen. (a) zeigt einen Ausschnitt des Probenbereiches, über den Bereich im weißen Rahmen wurde die invers Fourier-transformierte gelegt. (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der iFFT mit dem ausgewählten Bereich für den Vergleich mit den fünf Strukturen (schwarzer Rahmen).

oder [001], führt für die unrelaxierten Strukturen zu einer unterschiedlichen Kationen-anordnung (siehe Abb. 3.1b). Wie schon bei der Betrachtung der fünf Strukturen erzeugt keine in den äquivalenten Richtungen HRTEM-Muster, die mit den Bereichen der realen Aufnahme überein stimmen. Die Betrachtung der relaxierten Strukturen verdeutlicht dies (siehe Anhang A.3). Daher wird angenommen, dass es sich nur um kleine Verkippungen weg von der idealen [001]-Orientierung der F1E123-Struktur handelt. Dies kann in den HRTEM-Simulationen durch eine Verschiebung des Zentrums des Laue-Kreises, was eine geringe Verkippung des Kristalls zu seiner eigentlichen Orientierung bei festgehaltener Simulationsrichtung bedeutet, realisiert werden. Hierzu wurde sowohl die unrelaxierte als auch die relaxierte F1E123-Struktur verwendet. Abbildung 4.29 zeigt Verkippungen in zwei verschiedenen Richtungen, Abb. 4.29a mit dem Zentrum des Laue-Kreises auf 020 der relaxierten Struktur, was einer Verkippung von etwa $0,19^\circ$ entspricht und Abb. 4.29b mit Zentrum auf 220 der unrelaxierten, was einer Verkippung von etwa $0,26^\circ$ entspricht. Dicke und Defokus sind leicht unterschiedlich. Dies passt jedoch durchaus auf eine reale Probe, die leichte Dickenvariationen und auf Grund von Präparationseinflüssen und ihren Piezoeigenschaften Verbiegungen und somit unterschiedliche Defokuswerte aufweisen kann. Es zeigt sich hier ebenfalls, dass sowohl die unrelaxierte als auch die relaxierte Struktur das experimentelle Ergebnis reproduziert. Somit kann die Realstruktur entweder eine Struktur aufweisen, die von den Atomauslenkungen zwischen der relaxierten und unrelaxierten Struktur liegt, oder es liegen Bereiche leicht unterschiedlicher Verzerrung und Atomauslenkung, jedoch mit identischer Kationen-anordnung vor.

Die Simulation der fünf unterschiedlichen Strukturen in äquivalenten Orientierungen bestätigt die Annahme, dass die Anzahl der schweren und leichten Kationen pro Atomsäule eine entscheidende Rolle für die Übereinstimmung von Simulation und Experiment spielt. In keiner der Strukturen tritt in irgendeiner Orientierung dieselbe Anzahl von schweren

und leichten Kationen auf, abgesehen von der [001]-Orientierung der F1E123-Struktur. Daraus wird geschlossen, dass diese Kationenordnung die richtige ist. Auf diesen Punkt wird nochmal in Abschnitt 4.2.2 eingegangen.

Zusammengefasst lässt sich somit Folgendes sagen: Die mittels DFT-Berechnungen erstellten Strukturmodelle lassen sich in der HRTEM-Simulation eindeutig unterscheiden. Sie weisen alle unterschiedliche Kationenordnung in Simulationsrichtung auf und spiegeln somit mögliche reale Kationenordnung wider. Die experimentellen HRTEM-Aufnahmen konnten mit den HRTEM-Simulationen korreliert werden und zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Struktur F1E123, welche in Simulationsrichtung die selbe Anzahl schwerer (Bi und Ba) und leichter (Na) Kationen besitzt. Sowohl die unrelaxierte als auch die relaxierte Struktur weist passende Kontrastvariationen auf, was den Schluss zulässt, dass die reale Struktur eine Kationenordnung hat, die der Ordnung dieser Struktur in [001]-Richtung entspricht und deren Atomauslenkungen zwischen diesen beiden Modellstrukturen liegt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Probe eine Strukturierung im Bereich von 5-20 nm aufweist, die mit einer geringen Verkipfung ($<1^\circ$) der Struktur korreliert werden konnte. Da hier sowohl die relaxierte als auch die unrelaxierte Struktur passt, wird angenommen, dass die reale Struktur von den Gitterparametern und Atomauslenkungen zwischen den beiden Modellstrukturen liegt, oder unterschiedlich verzerrte Bereiche und/oder Bereiche leicht unterschiedlicher Atomauslenkung nebeneinander vorliegen. Somit ist die Gesamtstruktur nicht homogen, sondern nanostrukturiert.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es keine feste Kationenordnung in dem System gibt. Es liegt lediglich eine gewisse Kationenordnung, nämlich der schweren und leichten Kationen, vor. Der Einfluss der Abfolge der schweren und leichten Kationen konnte im Folgenden an $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ untersucht werden.

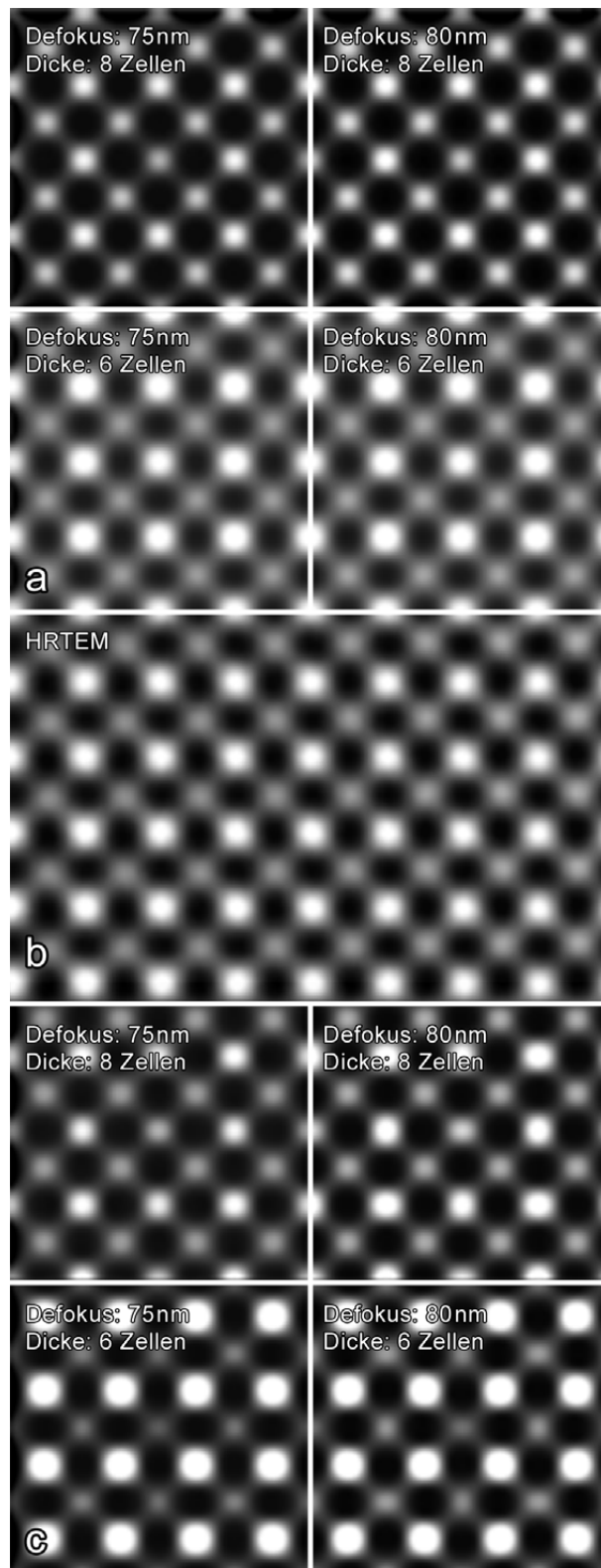


Abb. 4.27: Vergleich der HRTEM-Simulationen der F1E123-Struktur mit der HRTEM-Aufnahme. (a) zeigt die unrelaxierte Struktur, (b) die experimentelle Aufnahme (schwarzer Rahmen aus Abb. 4.26b), (c) die relaxierte Struktur.

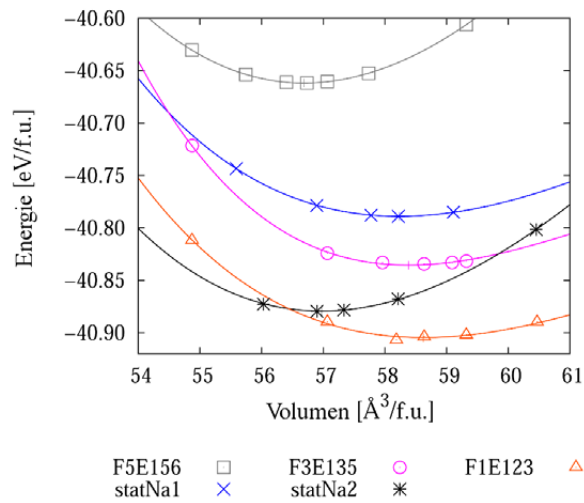
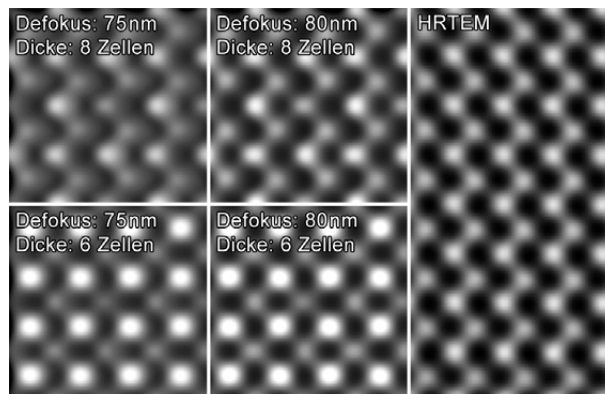
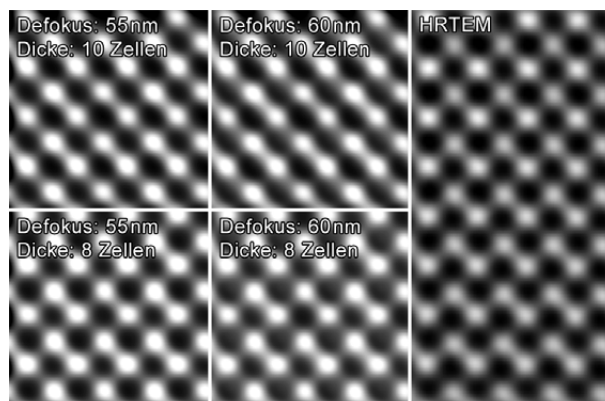


Abb. 4.28: Energie als Funktion des Volumen für die fünf Strukturen der DFT-Berechnung (von Silke Hayn ^[142]). f.u. bedeutet pro Formeleinheit (formular unit).



(a) Verkipfung auf 020 (0,19°)



(b) Verkipfung auf 220 (0,26°)

Abb. 4.29: HRTEM-Simulationen für eine leicht verkippte Struktur. (a) zeigt die relaxierte F1E123-Struktur, (b) die unrelaxierte.

4.2.2 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$

Abschnitt 4.2.1 zeigt, dass die Kationenordnung der Strukturmodelle in der HRTEM-Simulation unterschieden und mit experimentellen HRTEM-Aufnahmen korreliert werden konnten. Die Kationenordnung unterschied sich in der Anzahl schwerer (Bi und Ba) und leichter (Na) Kationen auf dem A-Platz der Atomsäulen. Es stellt sich die Frage, ob die Anordnung dieser Kationen auf den Atomsäulen beliebig oder wie in der Struktur F1E123 festgelegt ist. Hierzu wurde das verwandte System, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$, verwendet, das nur zwei A-Kationen besitzt und leichter für größere Zellen berechnet werden kann. Es wurde eine $8 \times 8 \times 8$ Superzelle aus primitiven Perowskitzellen aufgestellt, in der die A-Plätze möglichst statistisch verteilt wurden. Diese wird hier als Startstruktur bezeichnet. In einer Monte-Carlo-Simulation wurde ein Platzaustausch zwischen diesen A-Plätzen freigegeben und nach einem gewissen Zeitintervall gestoppt. Die erhaltene Struktur wird als Quasi-geordnet bezeichnet. Eine detailliertere Beschreibung dieser Berechnungen ist der Dissertation von Melanie Gröting^[160] zu entnehmen. Abbildung 4.30 zeigt diese beiden Strukturen perspektivisch nahe der $[001]$ -Orientierung. Auf Grund der Übersichtlichkeit sind nur die A-Kationen eingezeichnet. Die Farbkodierung ist dieselbe wie in Abb. 3.1a, d. h. Bi rot und Na grün. Es zeigt sich, dass beide Strukturen sich deutlich von ihrer Kationenordnung unterscheiden. Abbildung 4.30b zeigt, dass sich eine Ordnung eingestellt hat, bei der sich in Blickrichtung auf fast jeder Atomsäule die selbe Anzahl Bi und Na-Kationen befindet. Allerdings ist die Anordnung auf der Atomsäule teilweise unterschiedlich, d. h. auf manchen liegen die Kationen alternierend vor, auf anderen nicht. Im markierten Bereich (schwarzer Rahmen) sind Atomsäulen, auf denen das Kationenverhältnis 5:3 ist. Daher wurde diese Struktur Quasi-geordnet genannt.

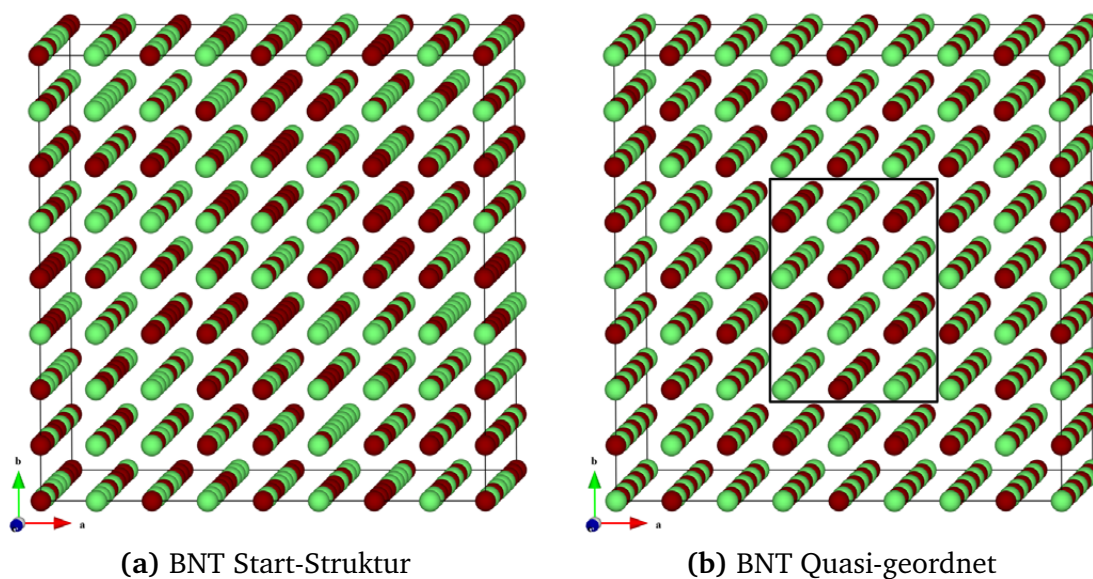


Abb. 4.30: BNT Strukturen vor (a) und nach (b) Monte-Carlo-Simulation. Die Farbkodierung ist äquivalent zu 3.1a, es sind nur die A-Kationen gezeigt. Auf den Atomsäulen innerhalb des schwarze Rahmens in (b) ist das Kationenverhältnis 5:3.

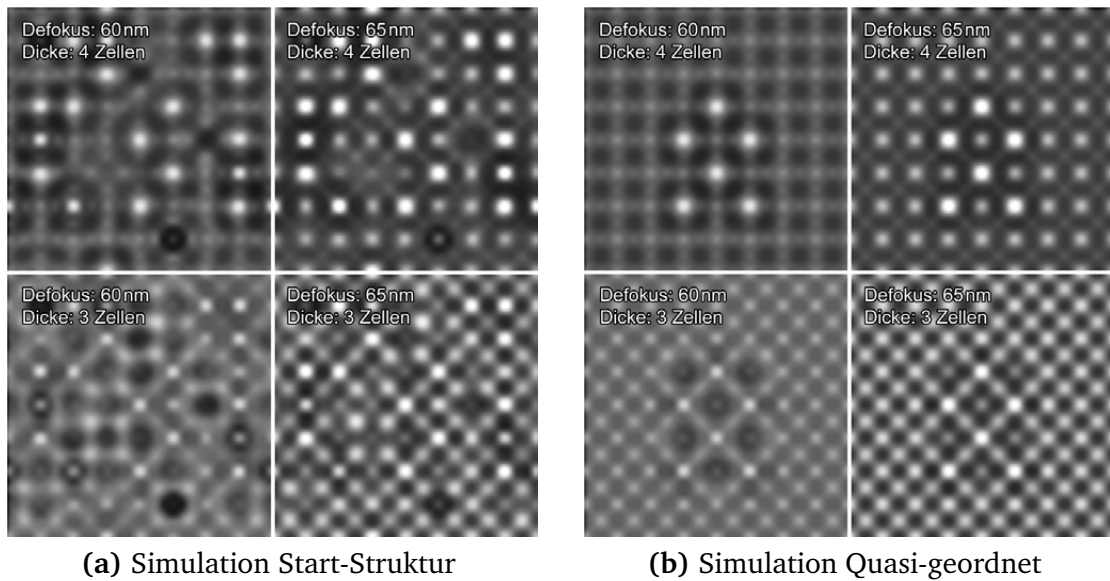


Abb. 4.31: HRTEM-Simulationen der beiden BNT Strukturen.

Auch diese beiden Strukturen wurden auf dieselbe Weise wie die BNT–BT Strukturen simuliert. Abbildung 4.31 zeigt Ausschnitte der Dicken-Defokus-Karten. Wie erwartet zeigt die Start-Struktur kein homogenes Bild, da die Atomsäulen unterschiedlich besetzt sind. Dies lässt sich an den Kontrastvariationen in den Mustern erkennen (Abb. 4.31a). Im Vergleich hierzu zeigt sich die HRTEM-Simulation der Quasi-geordneten wesentlich homogener (Abb. 4.31b). Das Muster erinnert an die Simulation der unrelaxierten F1E123-Struktur, sowie an die experimentellen HRTEM-Aufnahmen. In der Mitte der jeweiligen Dicken-Defokus-Simulation ist ein Kontrastunterschied zu erkennen. Ein Vergleich mit der berechneten Struktur zeigt, dass dieser Bereich auf die Atomsäulen mit geringerer Besetzung einer Kationensorte zurückgeführt werden kann. Daraus kann abgeleitet werden, dass nicht die Anordnung der Kationen auf der Atomsäule, sondern alleine die Anzahl der Kationen für die HRTEM-Simulation und HRTEM-Aufnahme entscheidend ist.

Wird dieses Ergebnis auf das BNT–BT System übertragen, so sollte die reale Struktur eine Kationenanordnung aufweisen, die dieselbe Anzahl schwerer (Bi und Ba) und leichter (Na) Kationen, ungeachtet ihrer Anordnung, beinhaltet. Es handelt sich somit nicht um eine langreichweitige Kationenordnung.

4.3 Temperaturabhängige Strukturuntersuchungen

Die Entwicklung der Mikrostruktur und der Phasen unter Temperatur ist ein wichtiger Punkt zum Verständnis des Materials. Zum einen kann so ein Phasendiagramm aufgestellt werden, welches Aufschlüsse über die Entwicklung und auch die Stabilität der Struktur gibt. Zum anderen ist das Verhalten unter Temperatur ein wichtiger Punkt im praktischen Einsatz des Materials. Da sich die größten strukturellen Unterschiede auf der Diagonalen des Zusammensetzungsdiagramms zeigten, wurden 94–5–1, 92–6–2 und 90–7–3 im TEM untersucht. Die Heizrate betrug für alle Experimente $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, wobei alle $30\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestoppt wurde, um Beugungsbilder und Abbildungen aufzunehmen. Die Abkühlrate wurde experimentell bedingt manuell geregelt und betrug etwa $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Auch hier wurden zwischendurch Aufnahmen gemacht. Der Temperaturbereich lag zwischen Zimmertemperatur (etwa $23\text{ }^{\circ}\text{C}$) und $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.1 0,94BNT–0,05BT–0,01KNN

In der Probe der Zusammensetzung 0,94BNT–0,05BT–0,01KNN tritt, wie schon in anderen Proben derselben Zusammensetzung, ein deutlicher Domänenkontrast auf. Abbildung 4.32a zeigt das untersuchte Korn in der $[112]$ -Orientierung. Nicht nur innerhalb dieses Kornes sind mehrere Domänenkonfigurationen zu sehen, auch in dem Korn oberhalb sind lamellare Domänen in zwei Orientierungen zu erkennen. Die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR ist im Beugungsbild sehr hoch, die der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR hingegen deutlich geringer (Abb. 4.32b). Daher wird von einer hauptsächlich rhomboedrischen Struktur ausgegangen. Dies ist konsistent mit den vorherigen Ergebnissen (siehe Abschnitt 4.1.4).

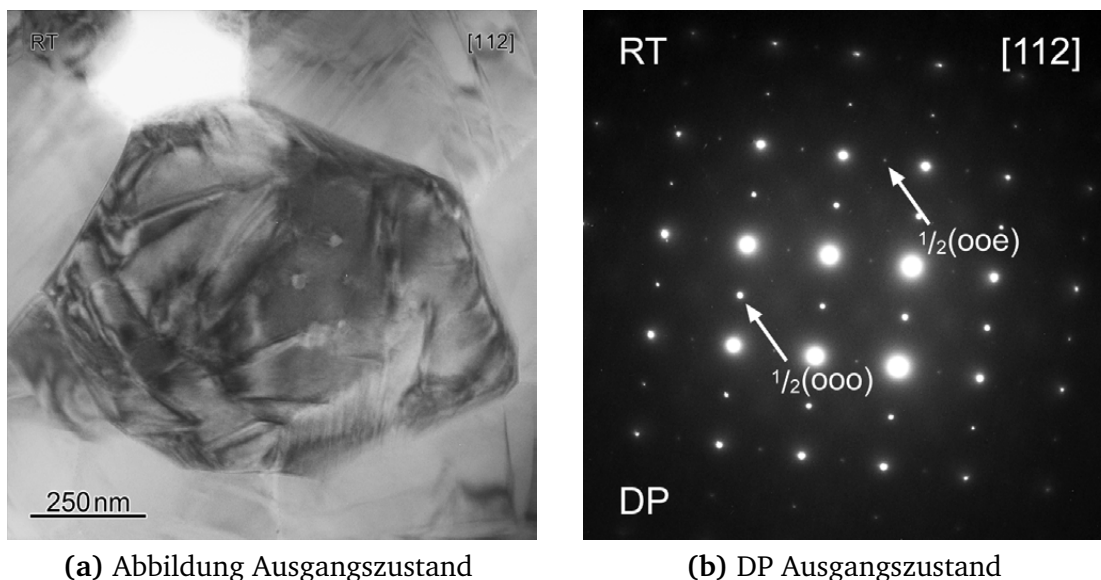


Abb. 4.32: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 94–5–1 im Ausgangszustand.

Mit steigender Temperatur ändert sich die Mikrostruktur nicht sprunghaft sondern eher kontinuierlich. Der Domänenkontrast geht dabei in einen körnigen Kontrast über, wie er für nicht-polare Zusammensetzungen wie 92–6–2 oder 90–7–3 gefunden wurde. Dies geschieht nicht homogen über das gesamte Korn, sondern lokal. Abbildung 4.33a zeigt das

Korn bei 120 °C. Es lassen sich die Bereiche unterschiedlichen Kontrasts erkennen, bei DP2 der körnige Kontrast, bei DP1 der Domänenkontrast und bei DP3 eine Mischung aus beidem. Die zugehörigen Beugungsbilder sind in Abb. 4.33b–4.33d gezeigt. Die Intensität der Überstrukturreflexe spiegelt die beobachtete Mikrostruktur eindeutig wider. Wie in 90–7–3 (siehe Abschnitt 4.1.4) weisen Bereiche körnigen Kontrasts (DP2) fast ausschließlich $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR auf, in Bereichen mit Domänenkontrast (DP1) dominieren weiterhin $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR. Im Beugungsbild DP3 sind beide Überstrukturreflexe sichtbar. Das rhomboedrische Korn geht lokal in die tetragonale Phase über.

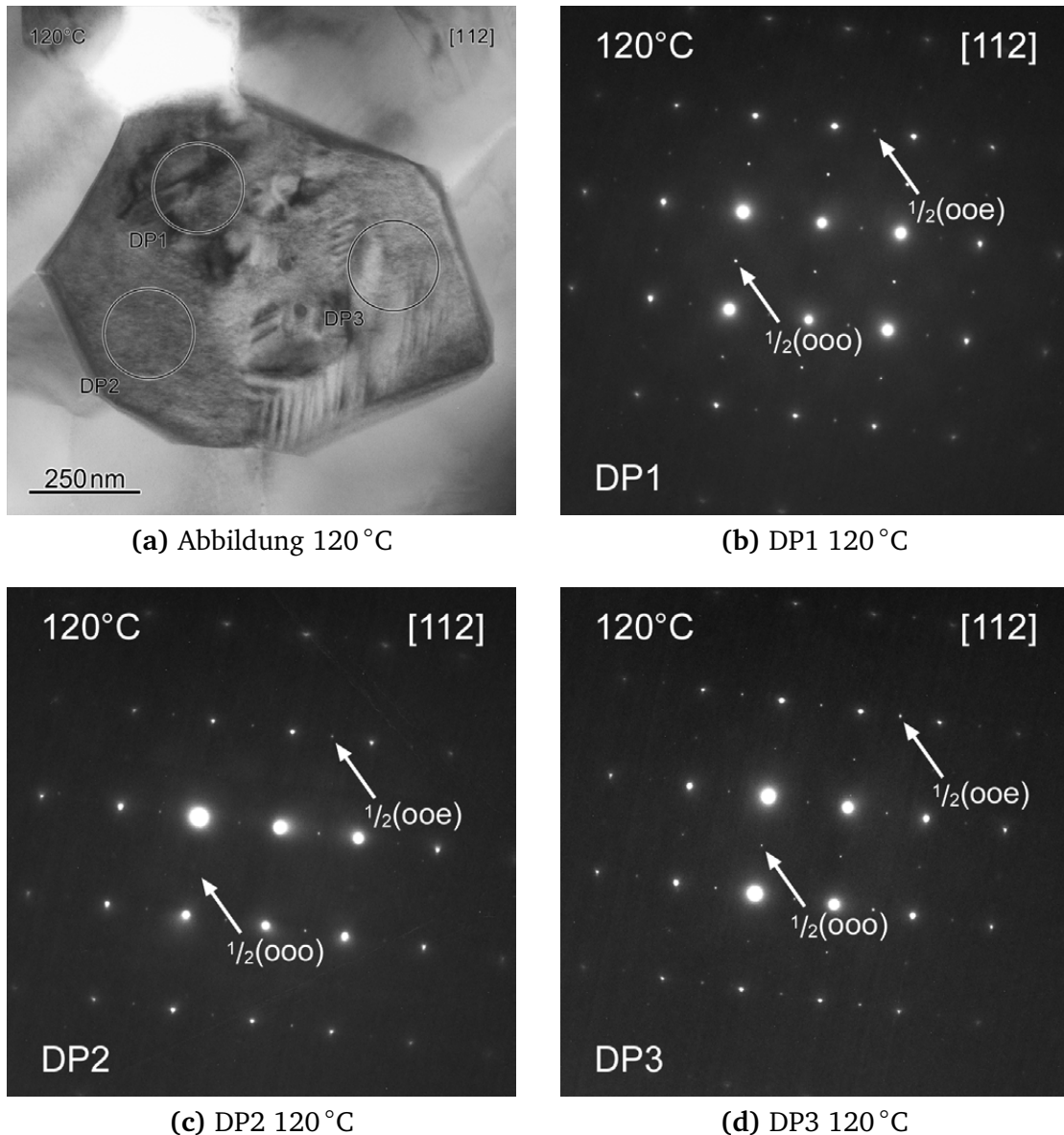
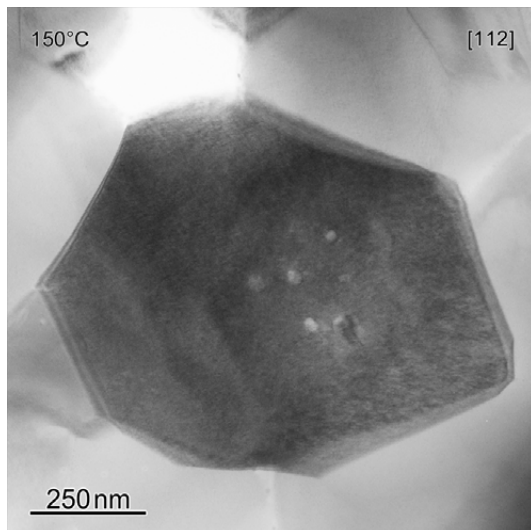
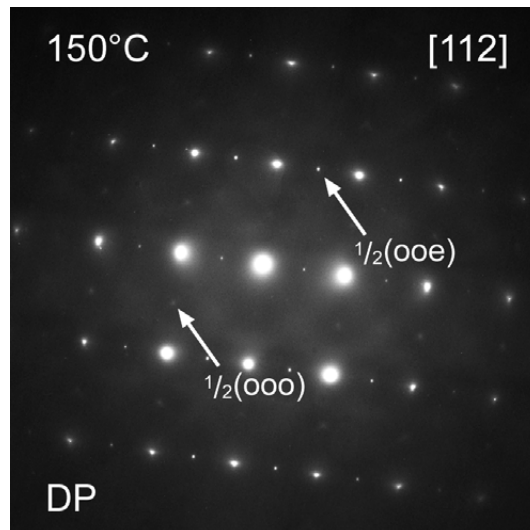


Abb. 4.33: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 94–5–1 bei 120 °C.

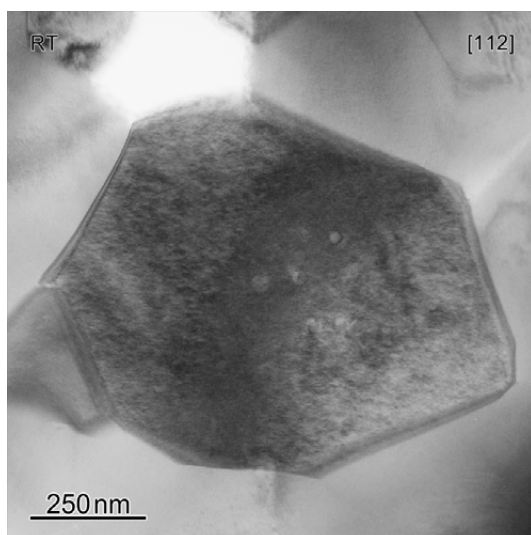
Wird die Temperatur weiter erhöht, so verschwindet der Domänenkontrast vollständig. Das gesamte Korn zeigt den körnigen Kontrast (Abb. 4.34a) und starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR (Abb. 4.34b). Die Überstrukturreflexe der rhomboedrischen Phase sind nur noch schwach und diffus sichtbar. Auch oberhalb des orientierten Korns sind die Domänen verschwunden.



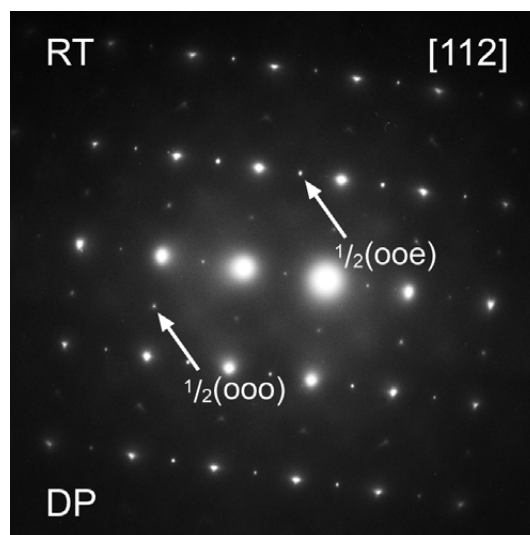
(a) Abbildung 150 °C



(b) DP 150 °C



(c) Abbildung nach Heizexperiment



(d) DP nach Heizexperiment

Abb. 4.34: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 94–5–1 bei 150 °C ((a) und (b)), und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur ((c) und (d)).

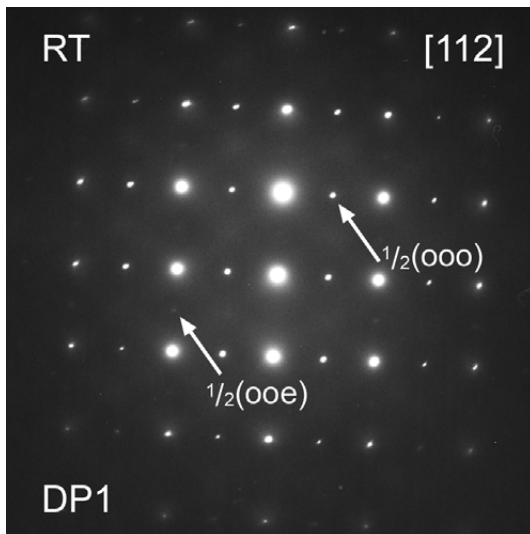
Bei den kleinen rechteckförmigen Kontrasten im Bereich 25–30 nm handelt es sich um eingeschlossene Poren im Material. Diese wurden auch bei anderen Zusammensetzungen des Systems gefunden^[120]. Die Kanten sind dabei parallel zu [100] der Kornorientierung ausgerichtet. Quadratische Poren wurden schon für andere bleifreie Systeme beobachtet^[74]. Es wurde angenommen, dass die (100)-Ebenen die niedrigste Oberflächenenergie besitzen und daher diese Form ausbilden. Da sich die Poren innerhalb des Korns befinden und sich somit Material oberhalb und unterhalb der Pore befindet, kann es zu Interferenzeffekten kommen. Dies lässt den Bereich je nach Orientierung hell oder dunkel erscheinen, bzw. zeigt einen Streifenkontrast vergleichbar zu Dickenstreifen^[161].

Die Domänenstruktur ist nicht direkt reversibel. Bei Zimmertemperatur ist weiterhin nur ein vergrößerter körniger Kontrast erkennbar (Abb. 4.34c). Auch oberhalb des Korn haben

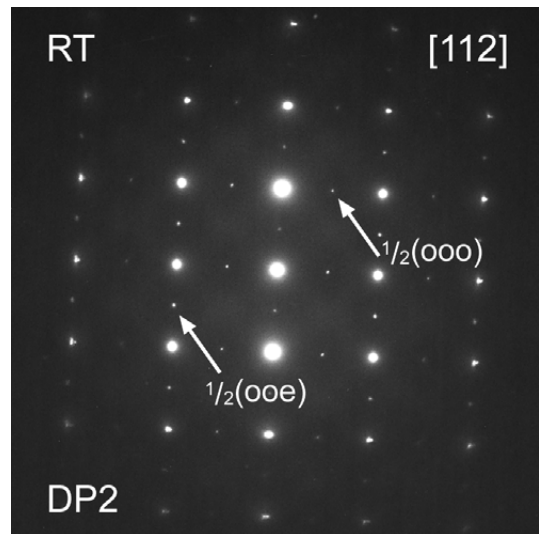
sich die Domänen nicht zurückgebildet. Im Beugungsbild zeigen die Überstrukturreflexe der tetragonalen Phase weiterhin die höchste Intensität (Abb. 4.34d). Jedoch ist die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR nach dem Abkühlen zurück gekehrt. Es wird daher eine Phasenkoexistenz angenommen, wobei der Phasenanteil der tetragonalen Phase höher sein sollte.



(a) Abbildung Ausgangszustand



(b) DP1 Ausgangszustand

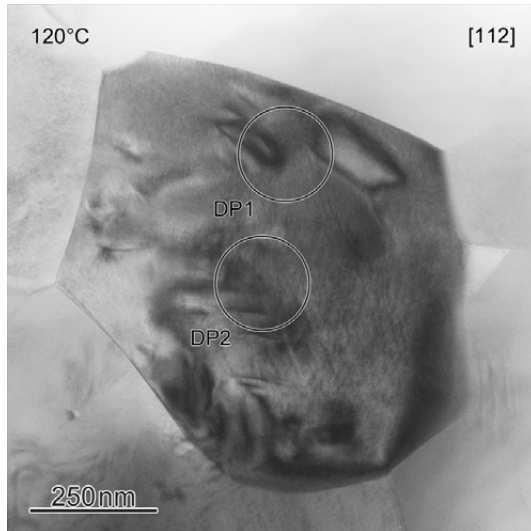


(c) DP2 Ausgangszustand

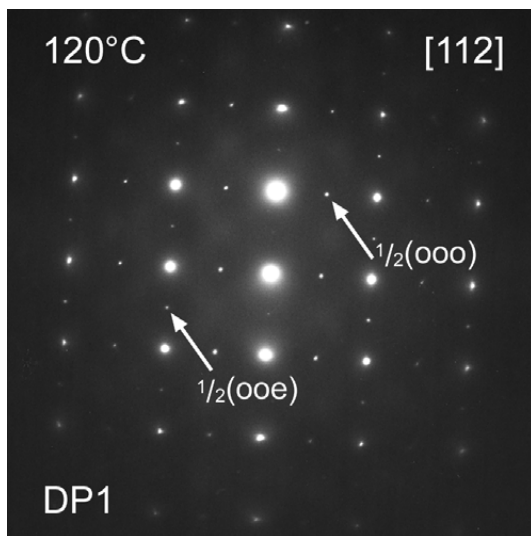
Abb. 4.35: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 94–5–1 im Ausgangszustand.

Abbildung 4.35 zeigt eine zweite Stelle im Ausgangszustand. Auch hier ist ein deutlicher Domänenkontrast sichtbar. Die Beugungsbilder zeigen jedoch, dass die Phasenanteile hier nicht homogen verteilt sind. Das Beugungsbild DP1 (Abb. 4.35b) weist fast nur rhomboedrische Überstrukturreflexe auf, so dass, wie für die erste Stelle, von einer rhomboedrischen Struktur ausgegangen werden kann. Außerdem zeigt sich eine leichte Reflexaufspaltung, die auf die Domänenstruktur zurück geführt werden kann. In DP2 (Abb. 4.35c) hingegen sind sowohl $\frac{1}{2}\{00e\}$ als auch $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR sichtbar. Die Intensität

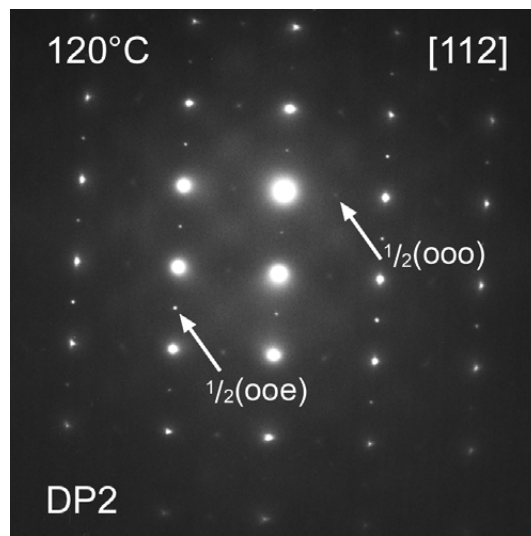
beider ist vergleichbar. Das bedeutet, lokal ist wieder eine Phasenkoexistenz zu finden, bei der die Phasenanteile ähnlich sind.



(a) Abbildung 120 °C



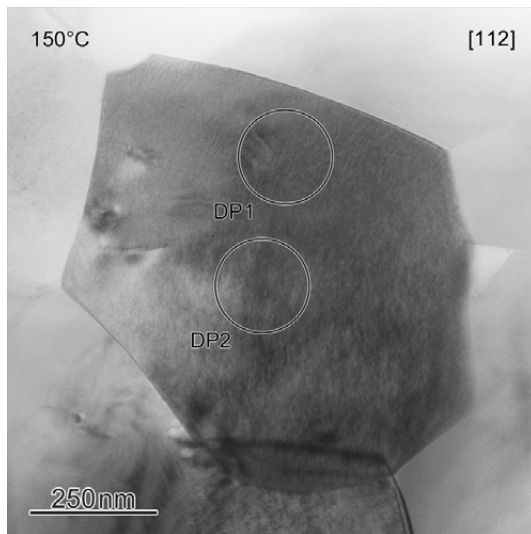
(b) DP1 120 °C



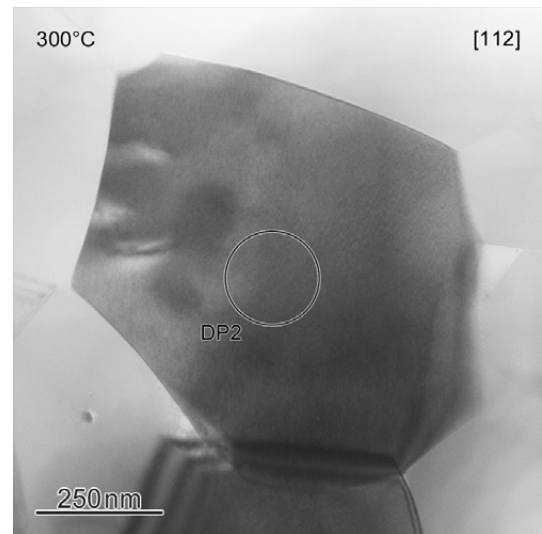
(c) DP2 120 °C

Abb. 4.36: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 94–5–1 bei 120 °C.

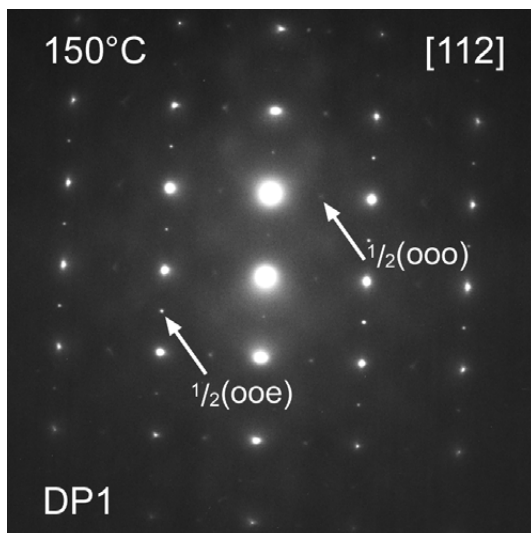
Wie an Stelle1 nimmt der Domänenkontrast mit steigender Temperatur ab (Abb. 4.36a) und geht über in einen körnigen Kontrast. Auch die Beugungsbilder ändern sich entsprechend. In DP1 (Abb. 4.36b) nimmt die Intensität der $\frac{1}{2}\{ooo\}$ -ÜR zu, die rhomboedrischen Überstrukturreflexe überwiegen jedoch weiterhin. In DP2 (Abb. 4.36c) sind sie hingegen schwach und diffus geworden. Hier dominiert die tetragonale Phase. Mit Verschwinden der Domänenstruktur verschwindet auch die Reflexaufspaltung in DP1.



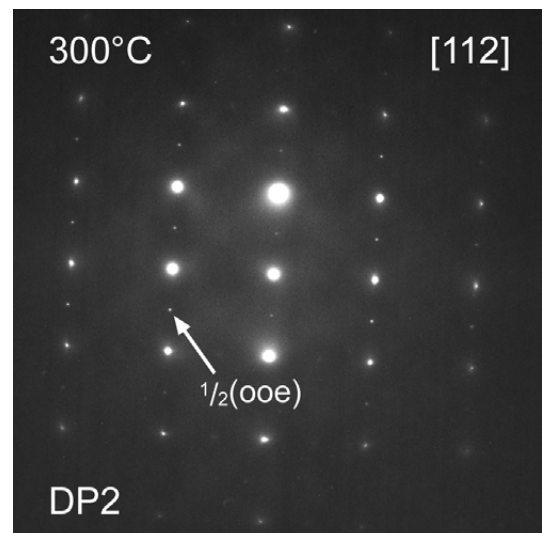
(a) Abbildung 150 °C



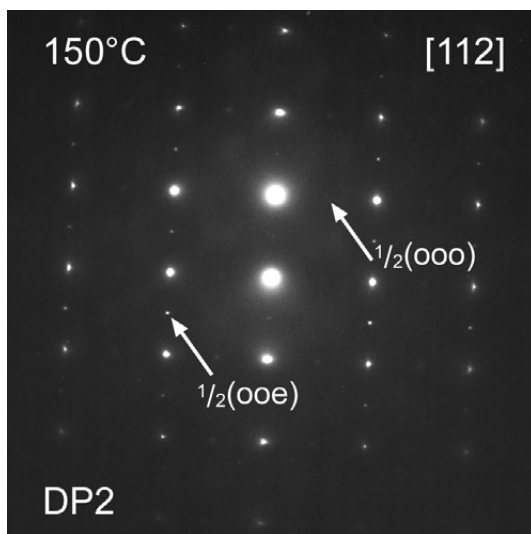
(b) Abbildung 300 °C



(c) DP1 150 °C



(d) DP2 300 °C



(e) DP2 150 °C

Abb. 4.37: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 94–5–1 bis 300 °C.

Bei 150 °C ist der Domänenkontrast nahezu vollständig verschwunden. Das Korn zeigt homogen einen körnigen Kontrast (Abb. 4.37a). Die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR in DP2 (Abb. 4.37e) sind nur noch ganz schwach sichtbar. In DP1 (Abb. 4.37c) ist ihre Intensität höher, nimmt jedoch mit steigender Temperatur weiter ab. Bei 300 °C sind die Beugungsbilder beider Bereiche identisch. Rhomboedrische Überstrukturreflexe sind nur als diffuser Untergrund zu erkennen (Abb. 4.37d). Die Intensität der tetragonalen Überstrukturreflexe hat sich nicht verändert. Der körnige Kontrast des Korns nimmt ab (Abb. 4.37b) und ist ab etwa 400–450 °C verschwunden.

Oberhalb 300 °C nimmt die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR kontinuierlich ab. Abbildung 4.38b zeigt das Beugungsbild bei 600 °C. Die tetragonalen Überstrukturreflexe sind nur noch schwach und diffus zu erkennen. Das Korn zeigt einen homogenen Kontrast (Abb. 4.38a). Dies spricht für das Erreichen der kubischen Phase.

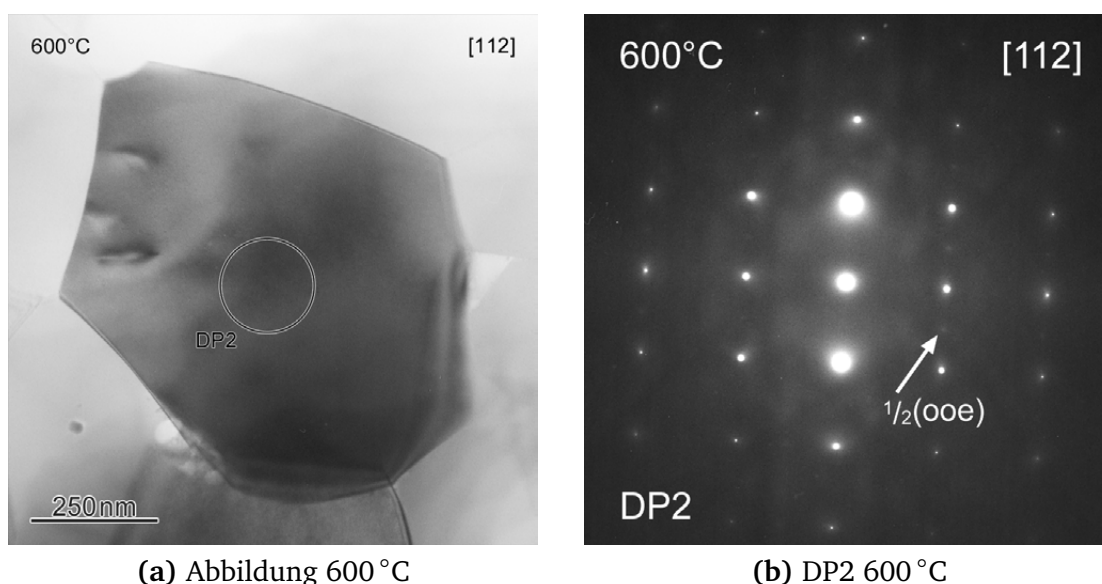


Abb. 4.38: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 94–5–1 bei 600 °C.

Konvergente Elektronenbeugung kann diese Annahme lokal bestätigen. Das Zonenachsenbild (zone axis pattern – ZAP) in Abbildung 4.39a weist eine sechszählige Symmetrie auf. Die Dunkelfeldbilder (dark field – DF) entlang drei verschiedener [112]-Richtungen (Abb. 4.39b–4.39d) zeigen entsprechend eine Spiegelebene. Diese Symmetrien sind nur bei einer rhomboedrischen oder kubischen Struktur möglich. Da im Temperaturbereich von 300 °C bis 600 °C von einer rein tetragonalen Phase ausgegangen wird, ist die einzig plausible Struktur die kubische paraelektrische Phase. Somit liegt die Curie-Temperatur für diese Zusammensetzung im Bereich von 600 °C.

Beim Abkühlen der Probe kehrt sowohl die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR zurück, wie auch der körnige Kontrast innerhalb des Korns (Abb. 4.40a und (b)). Abbildung und Beugungsbild sind identisch zu den Bildern bei 300 °C während der Aufheizphase. Der Phasenübergang von kubisch nach tetragonal ist reversibel. Der beobachtete Domänenkontrast des Ausgangszustands kehrt jedoch nicht wieder. Wie auch bei Stelle1 vergrößert sich

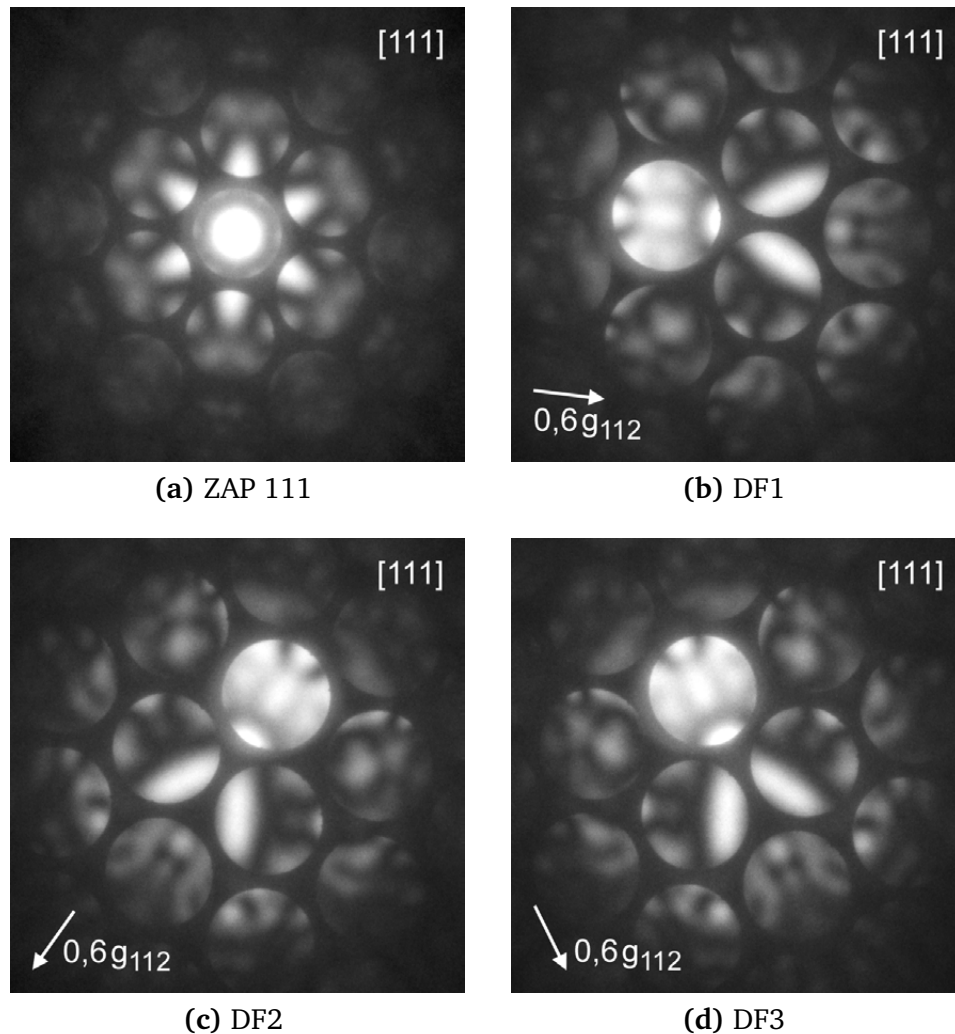
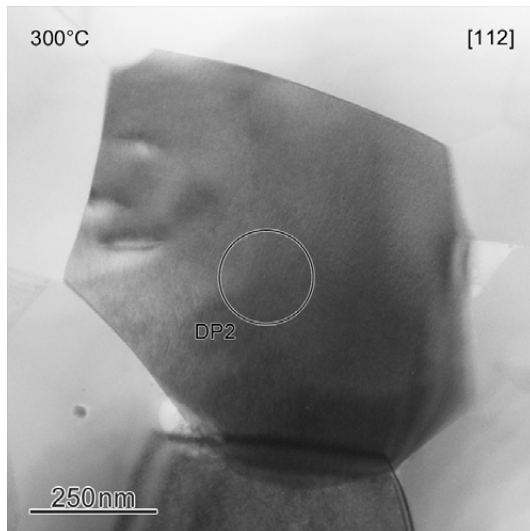


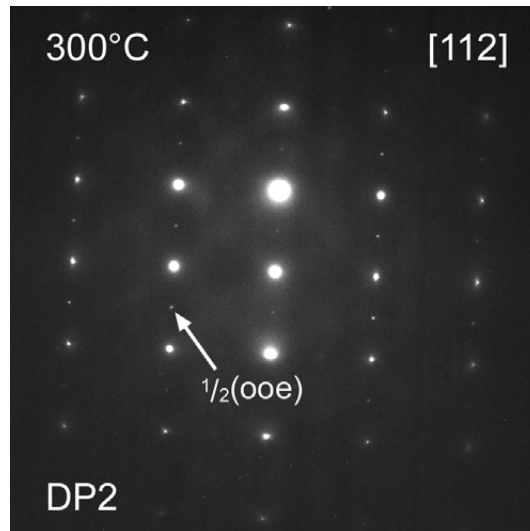
Abb. 4.39: CBED an Stelle2 der Zusammensetzung 94–5–1 bei 600 °C. (b)–(d) zeigt Dunkelfeldbilder (DF) mit der entsprechenden Kipprichtung.

der Kontrast im Korn (Abb. 4.40c) und die Intensität der tetragonalen Überstruktureflexe nimmt zu (Abb. 4.40d). Auch die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR sind wieder zu erkennen. Anhand der Intensitäten wird jedoch von einem höheren Phasenanteil der tetragonalen Phase ausgegangen. Der Ausgangszustand wurde somit in diesem Korn ebenfalls nicht wieder erreicht.

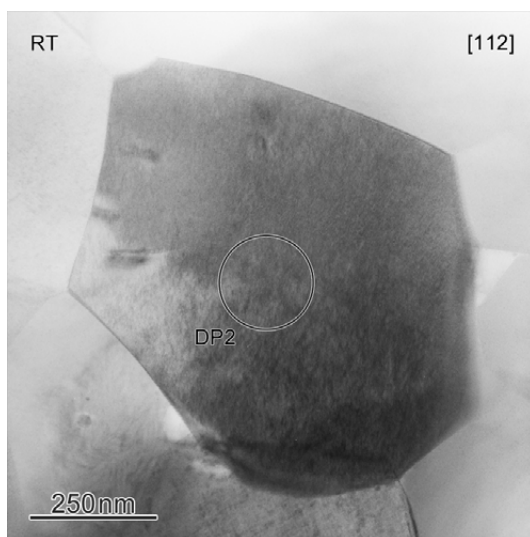
In anderen Bereichen der Probe wurden nach den Heizexperimenten Körner mit Domänenkontrast gefunden. Diese zeigen lamellare Domänen, wie sie auch vorher schon beobachtet wurden. Außerdem liegen in erster Linie $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR vor, die auf eine rhomboedrische Phase schließen lassen. Somit kommt es in manchen Bereichen durchaus zu einem reversiblen Phasenübergang. Des Weiteren konnten Anzeichen für eine Zeitabhängigkeit gefunden werden. Nach mehreren Wochen wies die Probe subjektiv mehr Körner mit Domänenkontrast auf als direkt nach dem Heizexperiment. Die zuvor untersuchten Probenbereiche konnten jedoch nicht wiedergefunden werden.



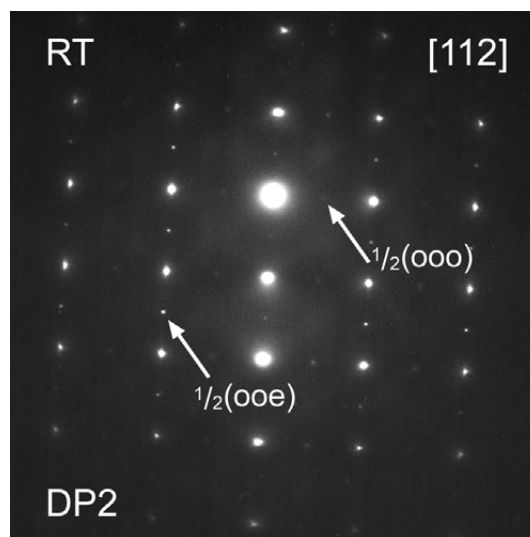
(a) Abbildung 300 °C



(b) DP2 300 °C



(c) Abbildung Zimmertemperatur



(d) DP2 Zimmertemperatur

Abb. 4.40: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 94–5–1 beim Abkühlen, (a) und (b) bei 300 °C, (c) und (d) bei Zimmertemperatur.

4.3.2 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN

Die Probe der Zusammensetzung 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN weist keinerlei Domänenkontrast auf, lediglich ein feiner körniger Kontrast ist sichtbar. Sie zeigt somit dieselbe Mikrostruktur wie andere Proben derselben Zusammensetzung (siehe Abschnitt 4.1.4). Das untersuchte Korn ist in Abb. 4.41a zu sehen. Das Beugungsbild (Abb. 4.41b) weist auf eine Phasenkoexistenz hin, wobei auf Grund der höheren Intensität der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR ein höherer Anteil tetragonaler Phase angenommen werden kann. Die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR sind jedoch deutlich ausgeprägt und sichtbar, so dass die rhomboedrische Phase nicht zu vernachlässigen ist.

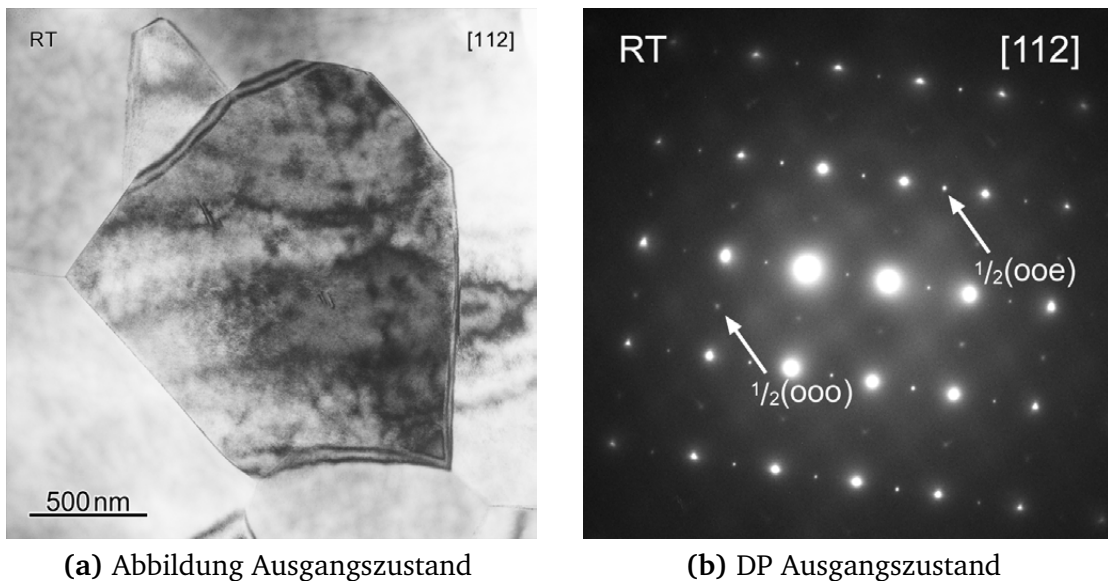
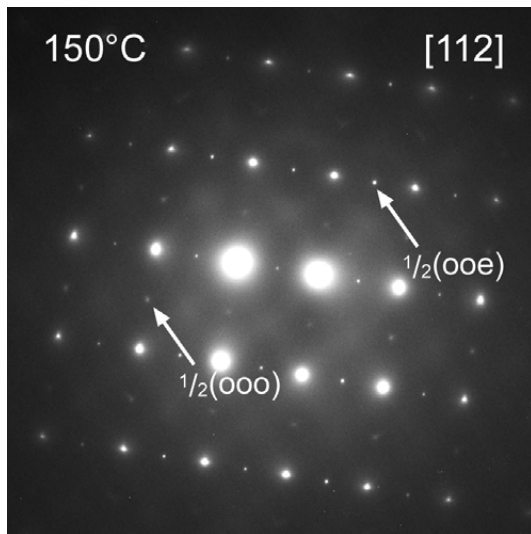


Abb. 4.41: Heizexperiment an der Zusammensetzung 92–6–2 im Ausgangszustand.

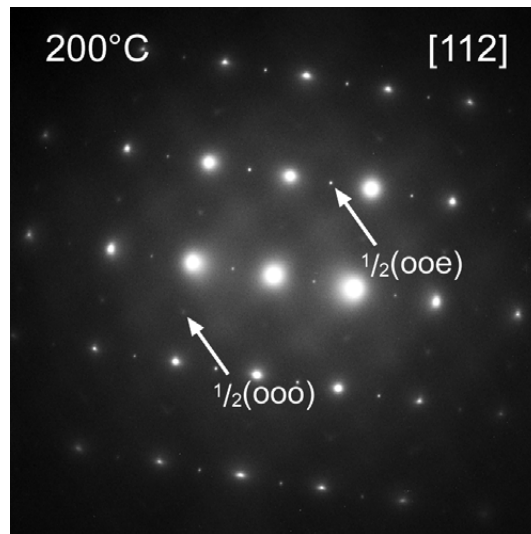
Bis 150 °C ändert sich in den Intensitäten der Überstrukturreflexe nichts. Abbildung 4.41b und 4.42a sind identisch. Erst mit steigender Temperatur hin zu 200 °C wird die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR schwächer und die Reflexe diffuser (Abb. 4.42b).

Bei 400 °C (Abb. 4.43b) sind die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR nahezu verschwunden. Hier kann von einer fast ausschließlich tetragonalen Phase ausgegangen werden. Die Mikrostruktur zeigt eine Abnahme des körnigen Kontrastes, der allerdings noch nicht vollständig verschwunden ist (Abb. 4.43a).

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt auch die Intensität der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR kontinuierlich ab. Die Abbildungen 4.44a–(c) zeigen die Entwicklung des Beugungsbildes von 500 °C bis 700 °C. Bei 500 °C sind die Überstrukturreflexe noch sichtbar, die Intensität hat jedoch abgenommen. Noch schwächer und diffus sind sie bei 600 °C zu erkennen. Erst bei 700 °C sind sie fast vollständig im diffusen Untergrund verschwunden. Auch das Korn weist einen homogenen Kontrast auf (Abb. 4.44d), vergleichbar der Probe 94–5–1 bei 600 °C. Es war jedoch nicht möglich die kubische Struktur über konvergente Elektronenbeugung zu bestätigen.

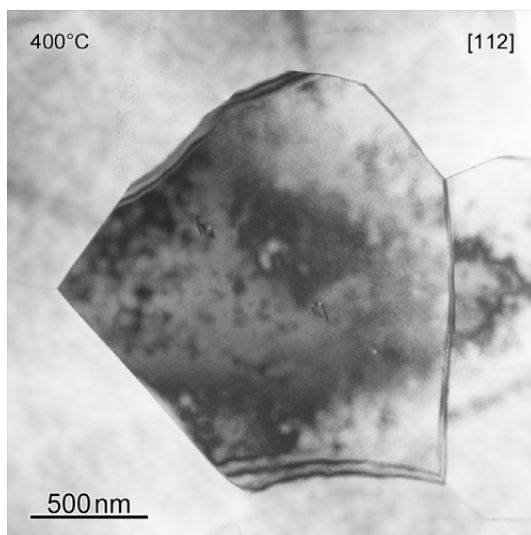


(a) DP 150 °C

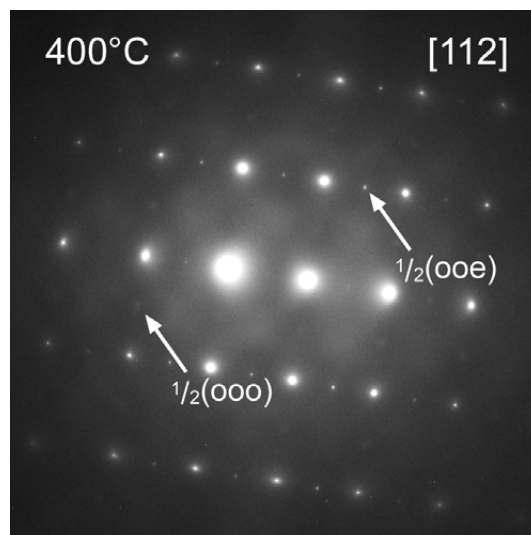


(b) DP 200 °C

Abb. 4.42: Heizexperiment an der Zusammensetzung 92–6–2 bei 150 °C und 200 °C.



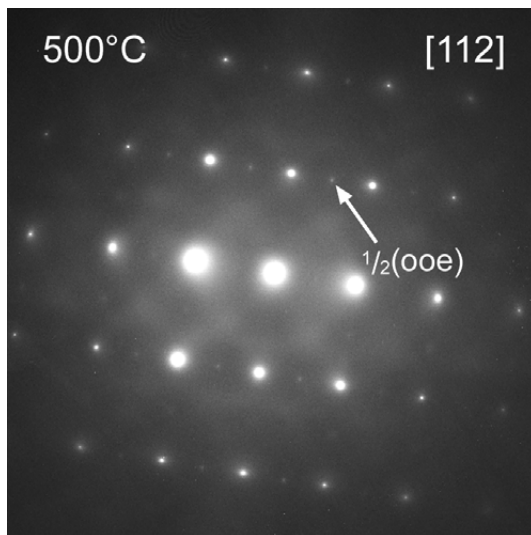
(a) Abbildung 400 °C



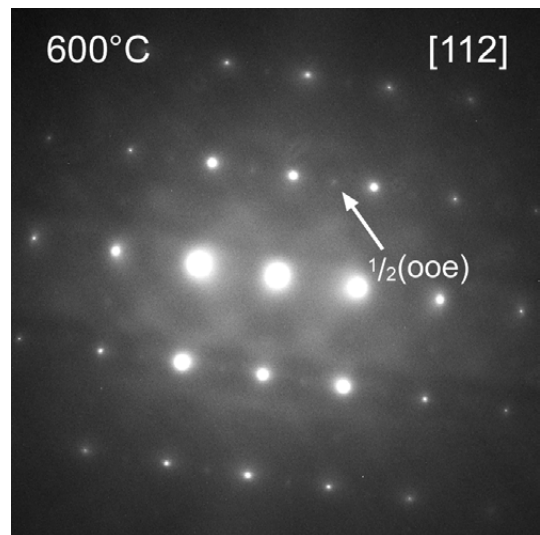
(b) DP 400 °C

Abb. 4.43: Heizexperiment an der Zusammensetzung 92–6–2 bei 400 °C.

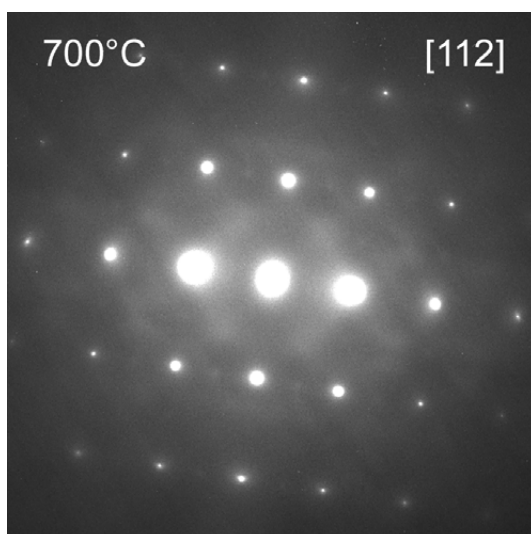
Die beobachteten Änderungen sind beim Abkühlen reversibel. Die tetragonalen Überstrukturreflexe sind bei 500 °C wieder eindeutig zu erkennen (Abb. 4.45a). Es kann wieder von einer tetragonalen Phase ausgegangen werden. Ihre Intensität nimmt mit sinkender Temperatur zu. Auch die rhomboedrischen Überstrukturreflexe sind bei 200 °C zurück gekehrt (Abb. 4.45b) und somit eine Koexistenz beider Phasen vorhanden. Auch deren Intensität nimmt hin zu Zimmertemperatur zu. Das erhaltene Beugungsbild in Abb. 4.45c ist vergleichbar mit dem des Ausgangszustandes. Die Mikrostruktur weist den körnigen Kontrast des Ausgangszustandes auf (Abb. 4.45d). Die beobachteten Übergänge in dieser Zusammensetzung sind somit vollständig reversibel.



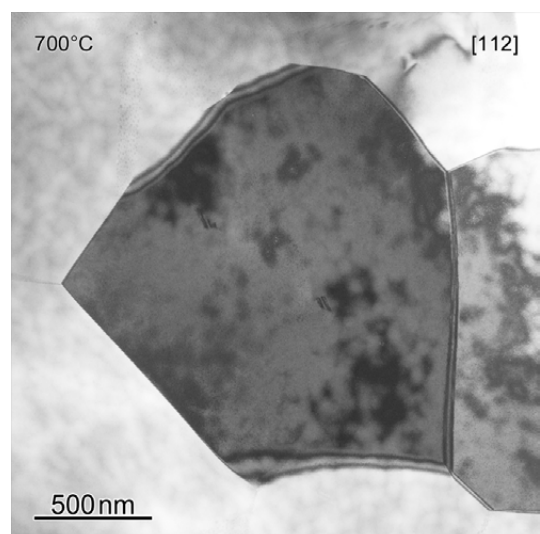
(a) DP 500 °C



(b) DP 600 °C

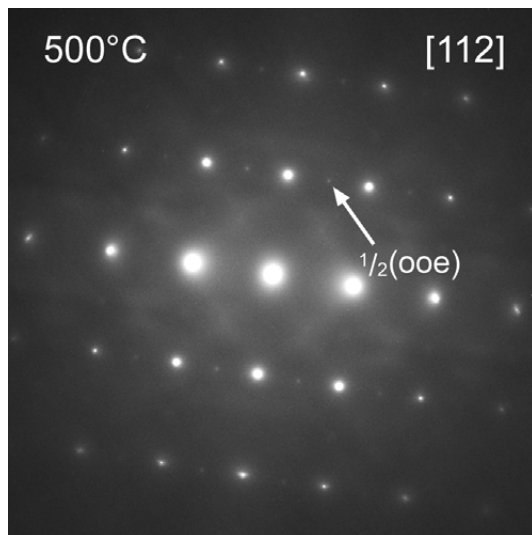


(c) DP 700 °C

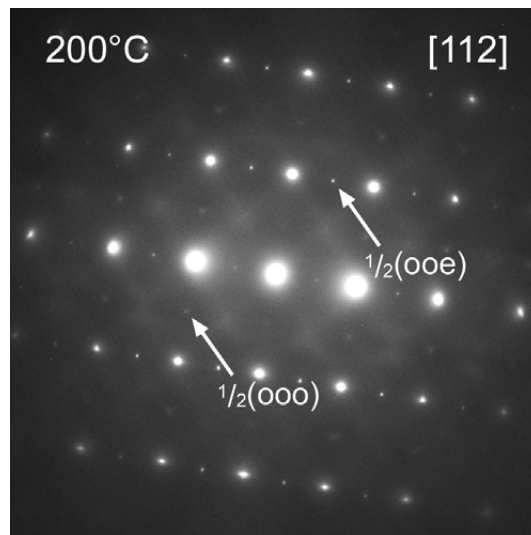


(d) Abbildung 700 °C

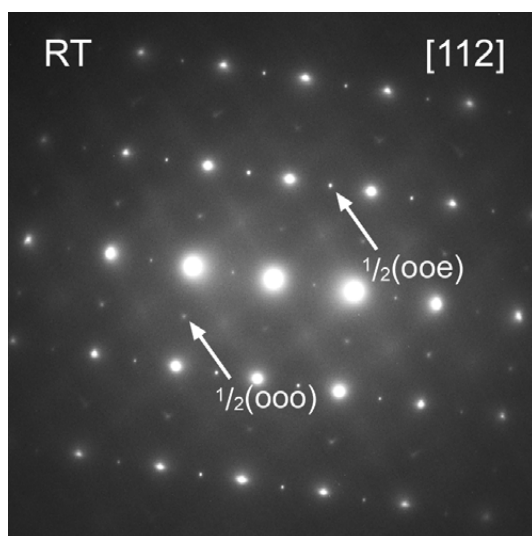
Abb. 4.44: Heizexperiment an der Zusammensetzung 92–6–2 bis 700 °C.



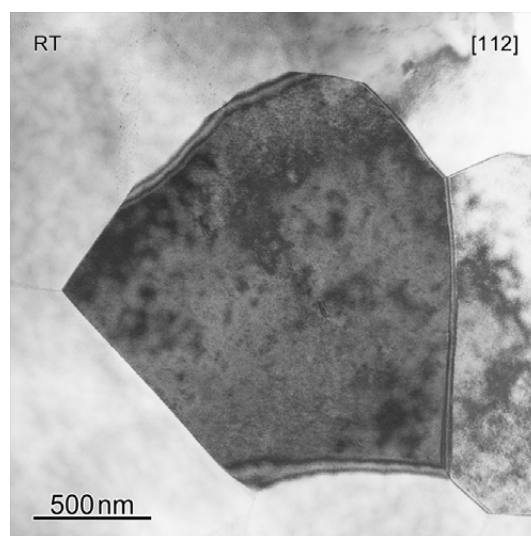
(a) DP 500 °C



(b) DP 200 °C



(c) DP nach Heizexperiment

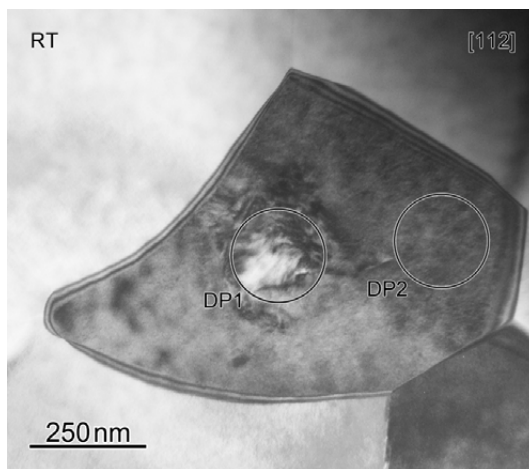


(d) Abbildung nach Heizexperiment

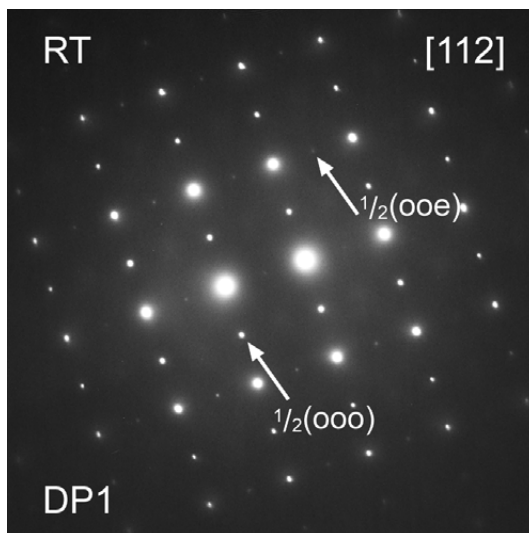
Abb. 4.45: Heizexperiment an der Zusammensetzung 92–6–2 beim Abkühlen.

4.3.3 0,90BNT–0,07BT–0,03KNN

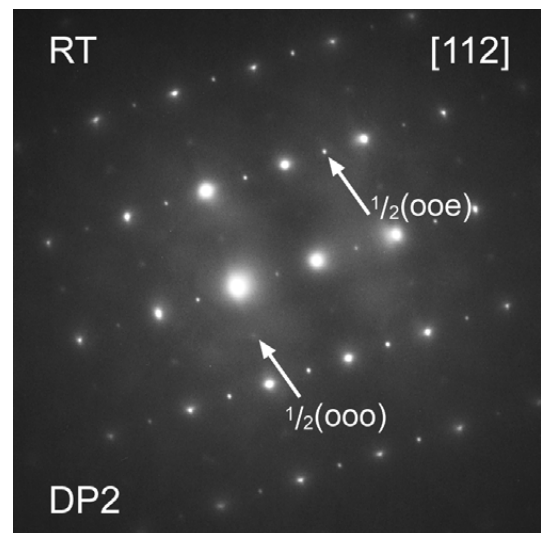
Wie schon im Abschnitt 4.1.4 beschrieben, tritt in der Zusammensetzung 0,90BNT–0,07BT–0,03KNN eine „Core-Shell“-artige Struktur auf. Lokal finden sich Bereiche, die einen Domänenkontrast aufweisen. Diese sind umgeben von einer Matrix mit körnigem Kontrast (Abb. 4.46a). Die entsprechenden Beugungsbilder unterscheiden sich in der Intensität der Überstrukturreflexe. Für den Domänenbereich treten starke $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR und sehr schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR auf (Abb. 4.46b), für den Matrixbereich wird der umgekehrte Fall beobachtet (Abb. 4.46c). Die beiden Phasen liegen somit fast vollständig voneinander separiert vor.



(a) Abbildung Ausgangszustand



(b) DP1 Ausgangszustand

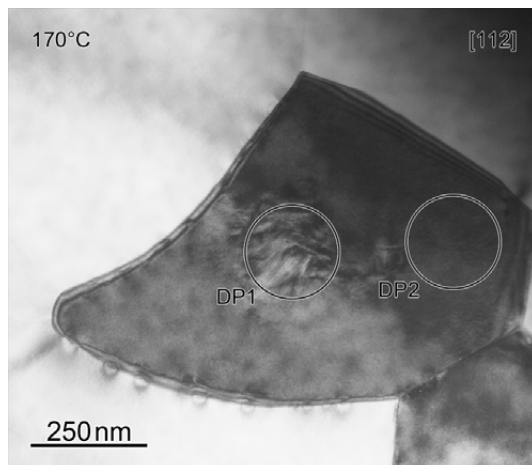


(c) DP2 Ausgangszustand

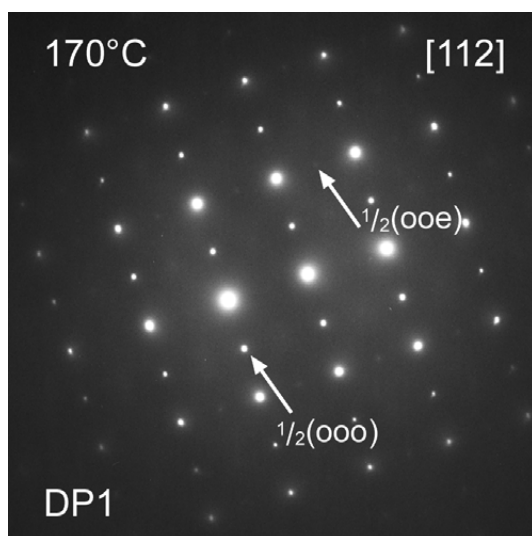
Abb. 4.46: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 im Ausgangszustand.

Der Kontrast des Domänenbereichs nimmt oberhalb 100 °C kontinuierlich ab. Abbildung 4.47a zeigt das Korn bei 170 °C. Der Bereich unter der Markierung DP1 zeigt geringeren Domänenkontrast und eine geringere Ausdehnung als im Ausgangszustand. An der unteren Korngrenze sind elliptische Kontraste sichtbar. Hierbei handelt es sich um

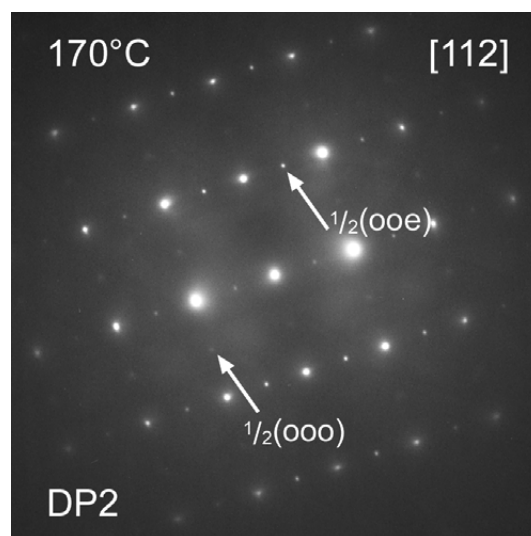
lokale Spannungsfelder an der Korngrenze. Trotz dieser beginnenden Änderung in der Mikrostruktur zeigen sich keine Änderungen in den Beugungsbildern. Sowohl für den Domänenbereich als auch den Matrixbereich zeigen sich keine Änderungen in den Intensitäten der Überstrukturreflexe (Abb. 4.47b und (c)).



(a) Abbildung 170 °C



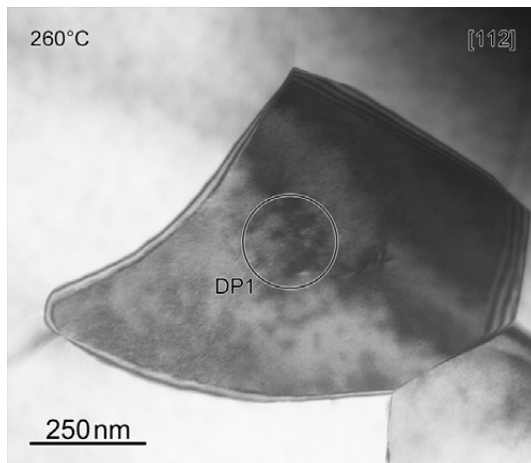
(b) DP1 170 °C



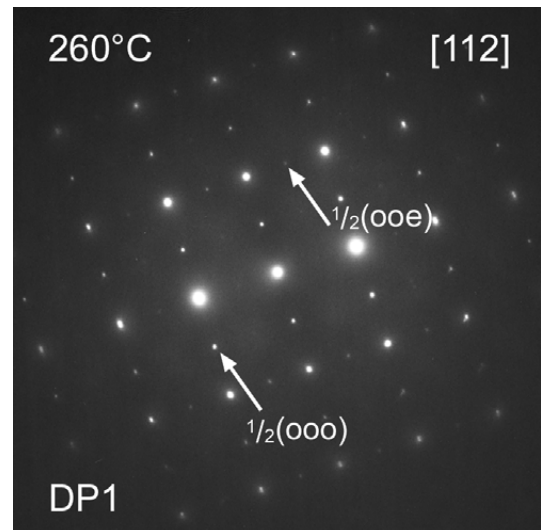
(c) DP2 170 °C

Abb. 4.47: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 170 °C.

Erst bei 260 °C nimmt die Intensität der $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR langsam ab (Abb. 4.48b), die Intensität der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR nimmt in DP1 zu. Das Beugungsbild DP2 hat sich nicht verändert. Der Domänenbereich ist nahezu verschwunden. Die Mikrostruktur erscheint homogen und weist den körnigen Kontrast auf (Abb. 4.48a). Dies zeigt, dass das Auftreten der rhomboedrischen Überstrukturreflexe nicht ausschließlich mit den sichtbaren Domänenbereichen verknüpft ist.



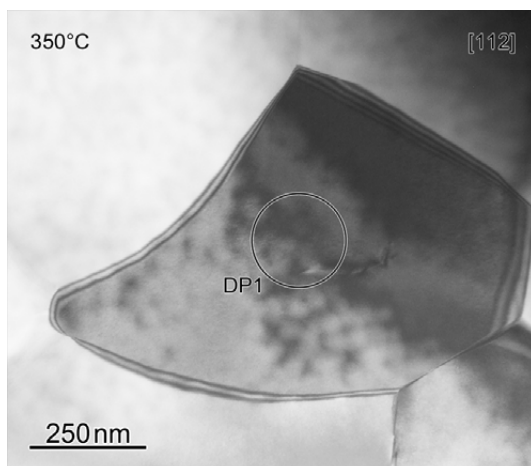
(a) Abbildung 260 °C



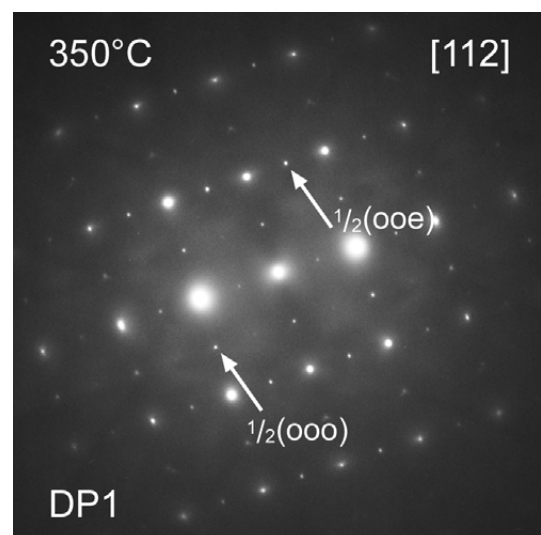
(b) DP1 260 °C

Abb. 4.48: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 260 °C.

Die Änderung der Überstrukturintensitäten verläuft weiter kontinuierlich. Für 350 °C hat sich das Intensitätsverhältnis in DP1 umgekehrt. Abbildung 4.49b zeigt jetzt stärkere $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR. Auch der körnige Kontrast nimmt mit steigender Temperatur ab (Abb. 4.49a).



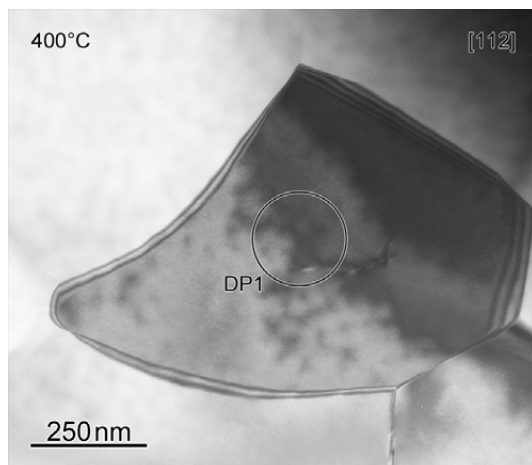
(a) Abbildung 350 °C



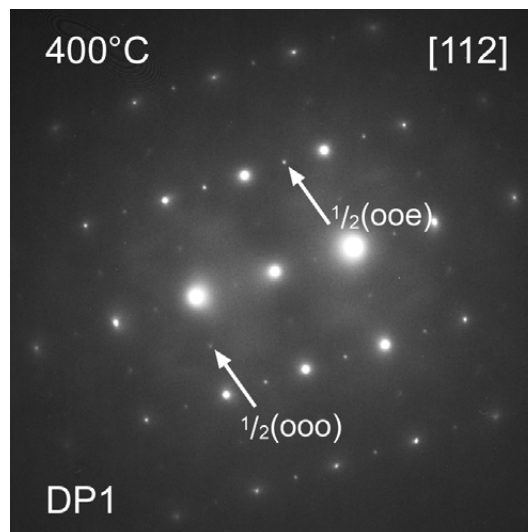
(b) DP1 350 °C

Abb. 4.49: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 350 °C.

Abbildung 4.50a zeigt das Korn bei 400 °C. Die Mikrostruktur hat sich kaum weiter verändert. Aus dem Beugungsbild (Abb. 4.50b) ergibt sich jedoch ein deutlich höherer Anteil tetragonaler Phase.



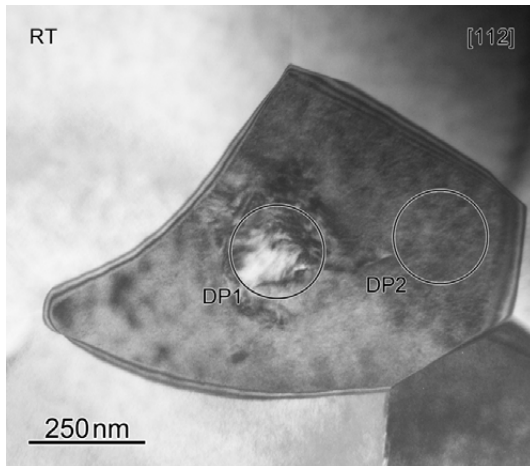
(a) Abbildung 400 °C



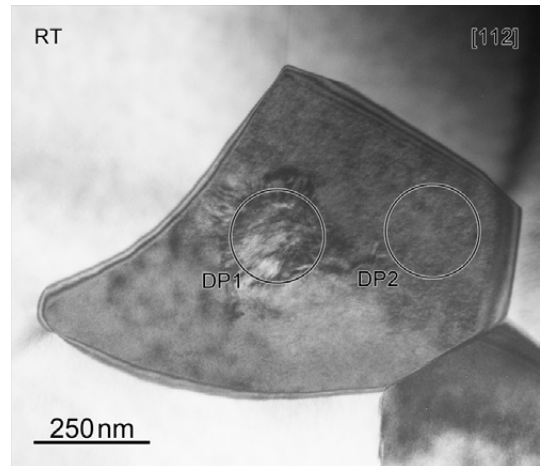
(b) DP1 400 °C

Abb. 4.50: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 400 °C.

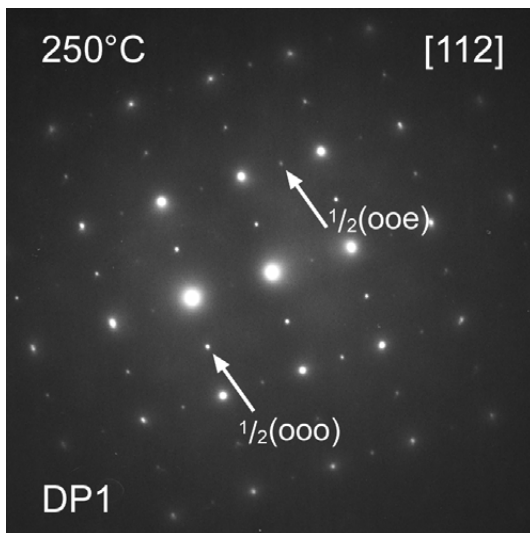
Die beobachtete Änderung der Mikrostruktur ist reversibel. Bei 250 °C (Abb. 4.51a) sind erste Anzeichen einer zurückkehrenden Domänenstruktur sichtbar. Dieser Kontrast verstärkt sich beim weiteren Abkühlen. Auch der körnige Kontrast im Matrixbereich nimmt zu. Der erhaltene Zustand bei Zimmertemperatur ist nahezu identisch zum Ausgangszustand (Abb. 4.51b). Die Reversibilität zeigt sich auch in den Beugungsbildern. Wie in der Aufheizphase ist für DP2 keine Änderung nach Abkühlung sichtbar (Abb. 4.51e und (f)). Das Beugungsbild vor und nach dem Heizexperiment ist identisch. Die Intensitäten der Überstrukturereflexe in DP2 ändern sich (Abb. 4.51c und (d)), wie schon in der Aufheizphase beobachtet. Die Beugungsbilder der entsprechenden Temperaturen, 260 °C und 250 °C bzw. Ausgangszustand und Zustand nach dem Heizexperiment, sind auch hier identisch. Die Übergänge sind somit vollständig reversibel.



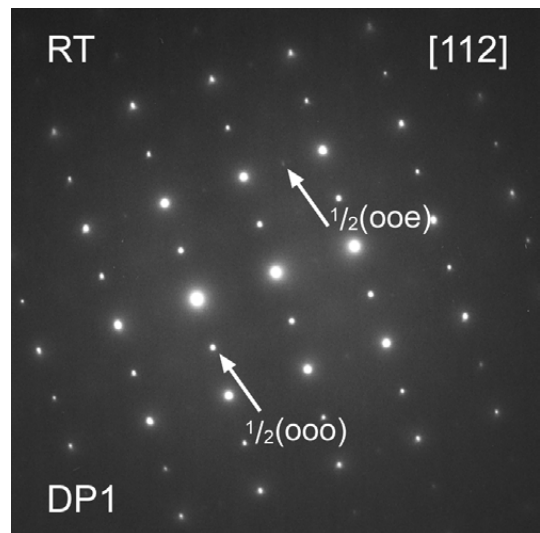
(a) Abbildung 250 °C



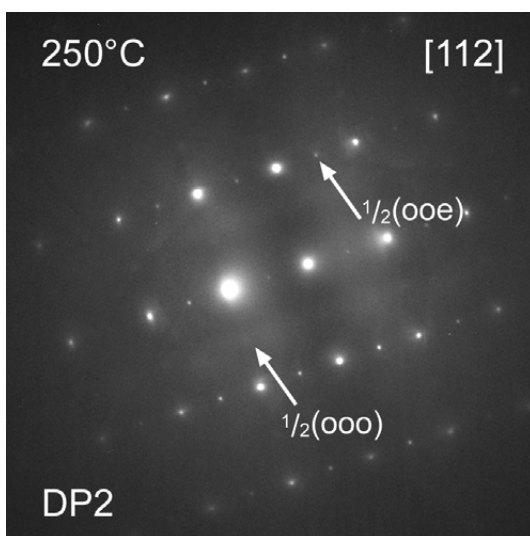
(b) Abbildung nach Heizexperiment



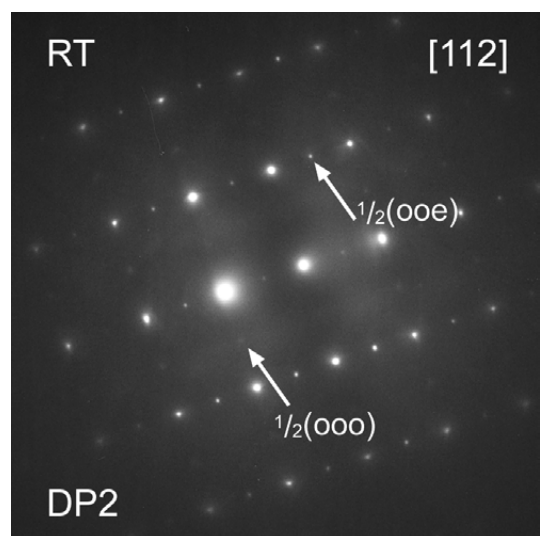
(c) DP1 250 °C



(d) DP1 nach Heizexperiment



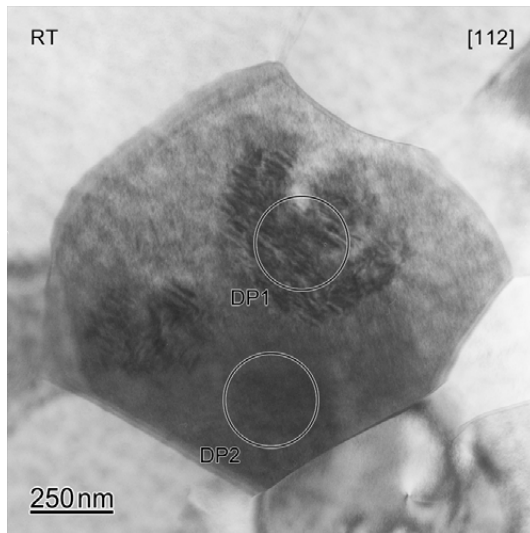
(e) DP2 250 °C



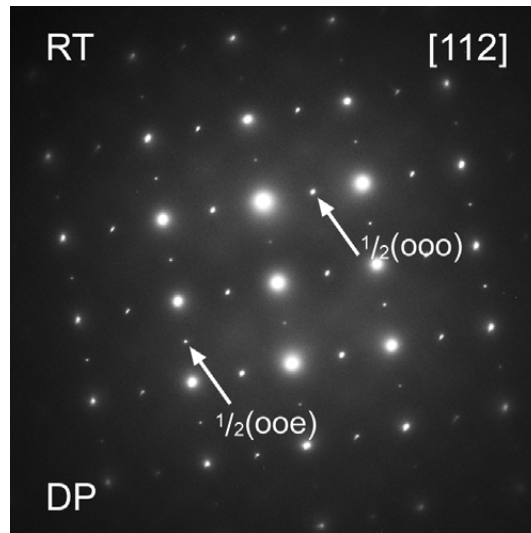
(f) DP2 nach Heizexperiment

Abb. 4.51: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 beim Abkühlen.

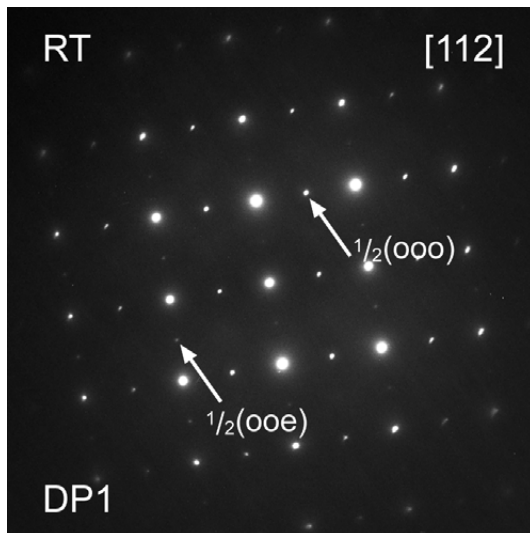
Auch für eine zweite Stelle wurde die gleiche Mikrostruktur gefunden. Hier finden sich sogar zwei Domänenbereiche innerhalb des Matrix-Korns (Abb. 4.52a). Die Beugungsbilder zeigen ebenfalls die Separierung der beiden Phasen innerhalb des Korns, hauptsächlich rhomboedrische Phase für den Domänenbereich (Abb. 4.52c) und fast ausschließlich tetragonale Phase für den Matrixbereich (Abb. 4.52d). Für das Beugungsbild in Abb. 4.52b wurde eine SAED-Blende verwendet, die beide Bereiche zusammen auswählte. Wie auch bei 94-5-1 ist für den Domänenbereich eine leichte Reflexaufspaltung zu erkennen.



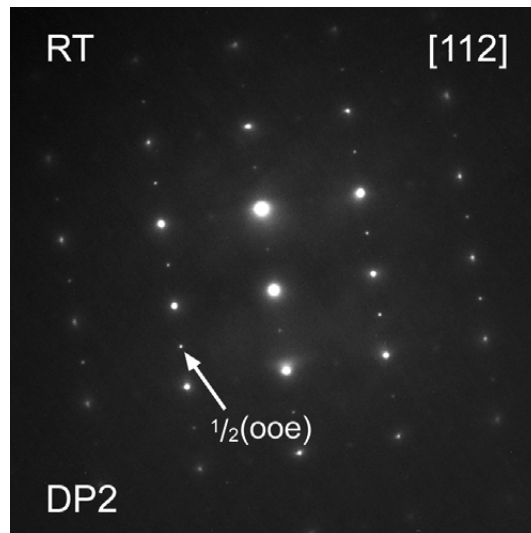
(a) Abbildung Ausgangszustand



(b) DP Ausgangszustand



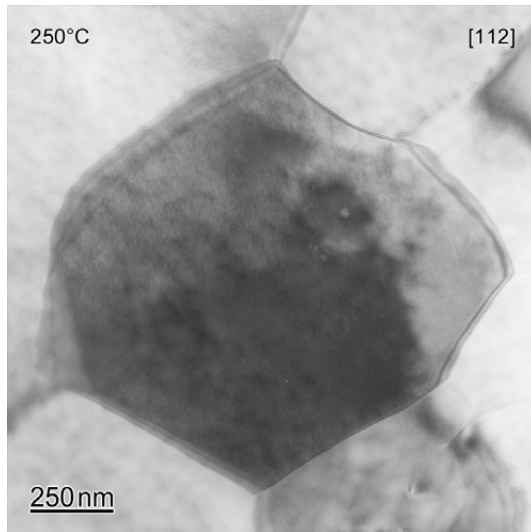
(c) DP1 Ausgangszustand



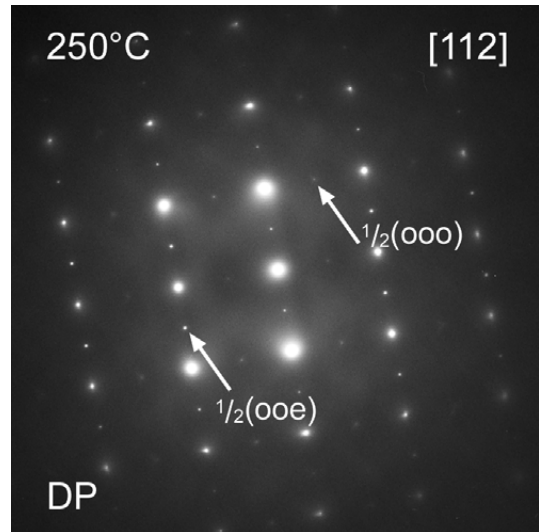
(d) DP2 Ausgangszustand

Abb. 4.52: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 90–7–3 im Ausgangszustand.

Analog zur vorherigen Stelle nimmt der Domänenkontrast mit steigender Temperatur ab und ist bei 250 °C verschwunden (Abb. 4.53a). Das Korn weist einen homogen körnigen Kontrast auf. Im Beugungsbild DP (Abb. 4.53b) ist zu erkennen, dass die Intensität der rhomboedrischen Überstrukturreflexe deutlich geringer geworden ist. Sie sind jedoch noch immer vorhanden. Die rhomboedrische Phase bleibt präsent, auch wenn der Domänenkontrast schon verschwunden ist.



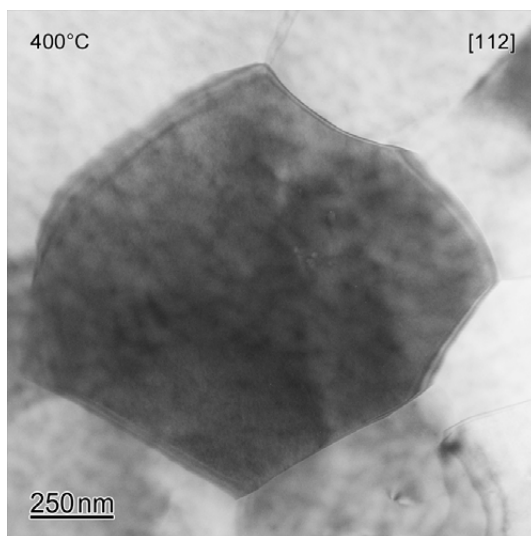
(a) Abbildung 250 °C



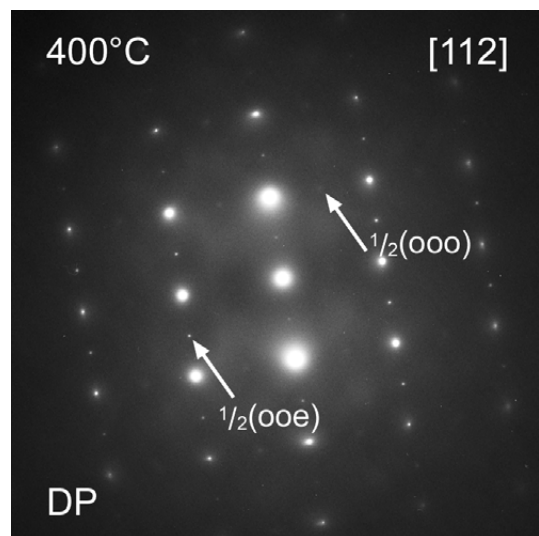
(b) DP 250 °C

Abb. 4.53: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 250 °C.

Hin zu 400 °C nimmt die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR weiter ab (Abb. 4.54b), sie werden diffuser und sind dann nahezu verschwunden. Der körnige Kontrast nimmt ebenfalls ab (Abb. 4.54a) und ist bei 400 °C fast nicht mehr erkennbar. Die Intensität der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR beginnt ab etwa 450 °C langsam abzunehmen.



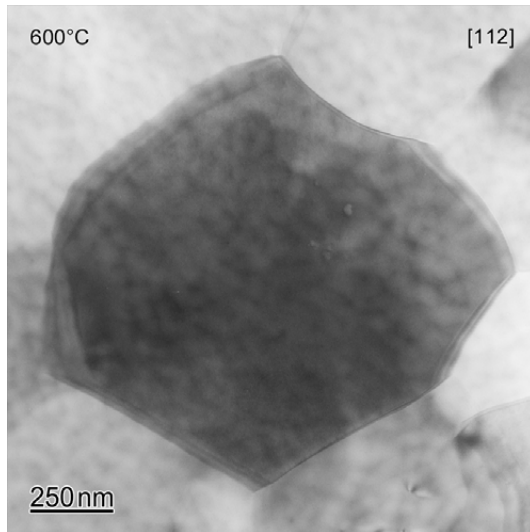
(a) Abbildung 400 °C



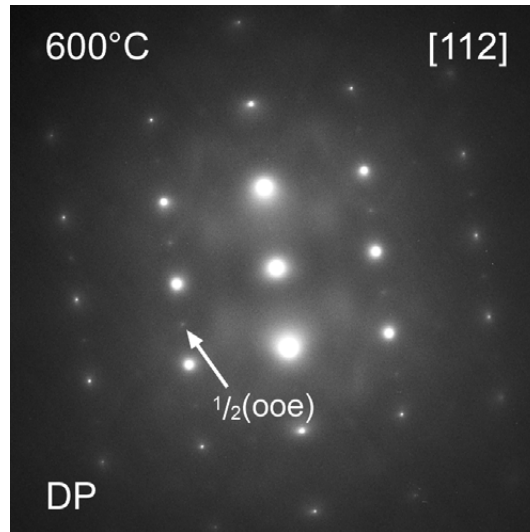
(b) DP 400 °C

Abb. 4.54: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 400 °C.

Das Korn weist bei 600 °C einen homogenen Kontrast auf (Abb. 4.55a), wie er auch bei den anderen beiden Zusammensetzungen in diesem Temperaturbereich gefunden wurde. Daher wird eine kubische Struktur vermutet. Das Beugungsbild in Abb. 4.55b zeigt zwar diffuse, jedoch immer noch deutlich sichtbare $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR. Es liegt somit keine rein kubische Phase vor, ein geringer Phasenanteil tetragonaler Phase ist noch immer vorhanden.



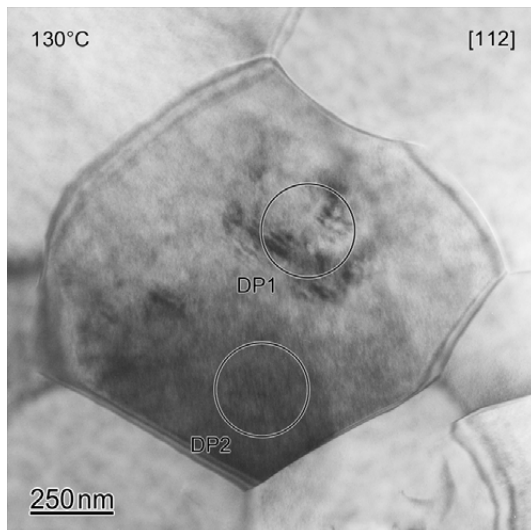
(a) Abbildung 600 °C



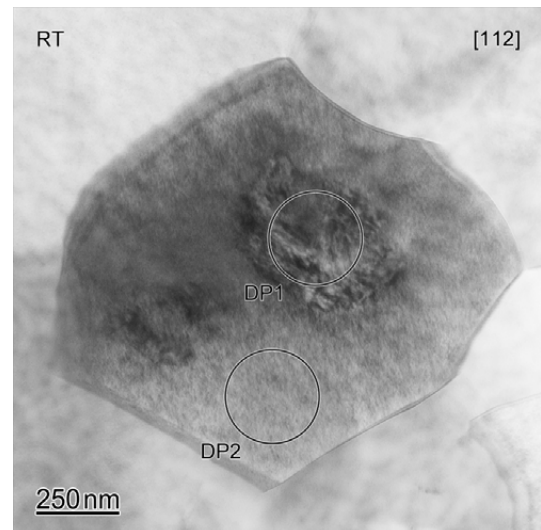
(b) DP 600 °C

Abb. 4.55: Heizexperiment an Stelle1 der Zusammensetzung 90–7–3 bei 600 °C.

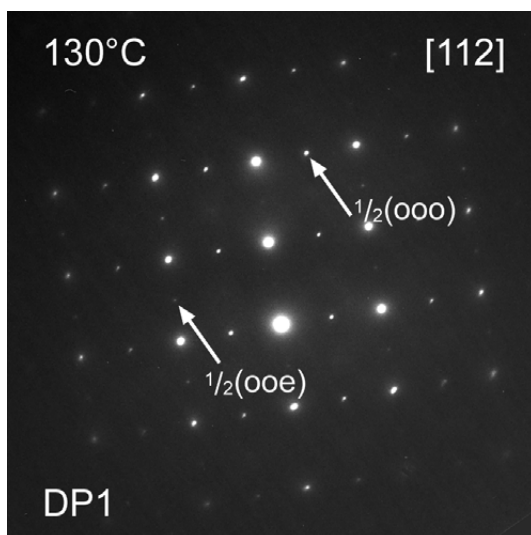
Beim Abkühlen kommt es, wie bei der vorherigen Stelle, zu einer reversiblen Phasenumwandlung. Der Domänenbereich, sowie die rhomboedrischen Überstrukturreflexe für den Domänenbereich kehren zurück (Abb. 4.56a und (c)). Im Vergleich zu Stelle1 geschieht dies jedoch bei niedrigeren Temperaturen. Der Zustand nach dem Experiment ist vergleichbar mit dem Ausgangszustand. Der Domänenbereich ist an der identischen Stelle (Abb. 4.56b) deutlich sichtbar. Die Beugungsbilder haben sich zwischen 130 °C und Zimmertemperatur kaum mehr verändert (Abb. 4.56d und (f)). Somit wird auch hier von einer reversiblen Umwandlung ausgegangen. Die beiden Phasen, rhomboedrisch und tetragonal, liegen wieder separiert voneinander vor.



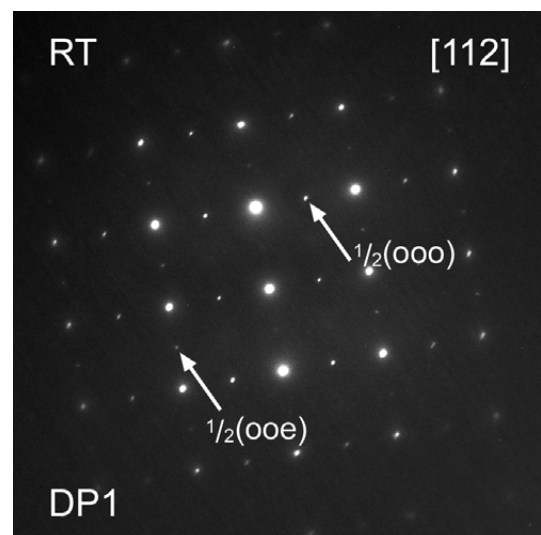
(a) Abbildung 130 °C



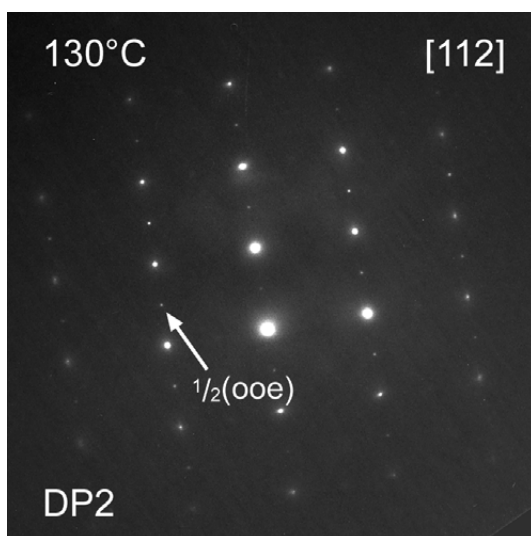
(b) Abbildung nach Heizexperiment



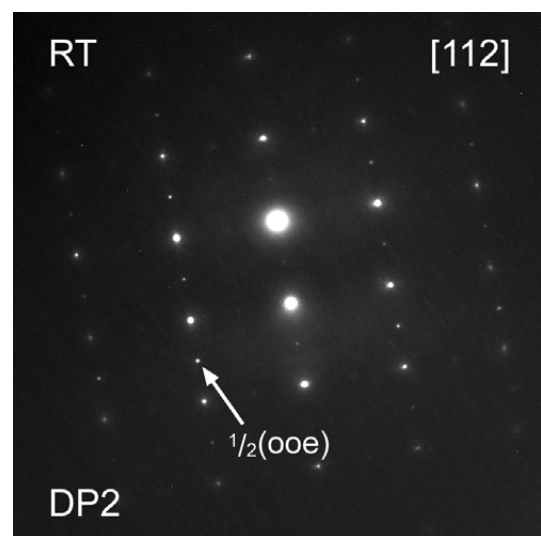
(c) DP1 130 °C



(d) DP1 nach Heizexperiment



(e) DP2 130 °C



(f) DP2 nach Heizexperiment

Abb. 4.56: Heizexperiment an Stelle2 der Zusammensetzung 90–7–3 beim Abkühlen.

4.3.4 Diskussion temperaturabhängige Untersuchungen

Wie auch beim Vergleich der einzelnen Zusammensetzungen kann die vorliegende Phase anhand der auftretenden Überstrukturreflexe bestimmt werden. Die angegebenen Temperaturen und Temperaturbereiche sind in erster Linie aus der Aufheizphase bestimmt, da hier die Heizrate kontrolliert gesteuert werden konnte. Für alle drei Zusammensetzungen konnte bei Zimmertemperatur eine Phase mit $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR, die hier als rhomboedrische Phase mit dem Kippsystem $a^-a^-a^-$ angenommen wird, gefunden werden. Somit wird geschlossen, dass es sich dabei um die Tieftemperaturphase in diesem System handelt. Der Phasenanteil variiert mit der Zusammensetzung. 94–5–1 weist eine hauptsächlich rhomboedrische Phase auf, in 92–6–2 liegt ein geringerer Anteil rhomboedrischer Phase homogen im Korn verteilt vor. Für 90–7–3 wurde eine fast vollständige Phasenseparation innerhalb eines Kornes gefunden.

Für Temperaturen oberhalb 300 °C für 94–5–1 und oberhalb 400 °C für 92–6–2 und 90–7–3 wurde eine Phase mit ausschließlich $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR beobachtet, die hier als tetragonal mit dem Kippsystem $a^0a^0c^+$ angenommen wird. Diese Übergangstemperatur wird als T_{R-T} bezeichnet.

Die kubische Phase konnte nur in 94–5–1 mittels konvergenter Elektronenbeugung bei 600 °C bestimmt werden. Die Intensität der Überstrukturreflexe und die Mikrostruktur lässt jedoch auch für 92–6–2 eine kubische Struktur im Bereich 700–800 °C annehmen, sowie bei 90–7–3 knapp oberhalb der beobachteten Temperatur von 600 °C. Diese Übergangstemperatur wird als T_{T-C} bezeichnet.

Während den Heizexperimenten wurde nicht nur eine Änderung in der Kristallstruktur anhand der Beugungsbilder, sondern auch eine Änderung der Mikrostruktur beobachtet. Für 94–5–1 und 90–7–3 kommt es zum Auflösen der Domänenkonfiguration bzw. der Domänenbereiche. Dies geschieht im Koexistenzbereich der rhomboedrischen und tetragonalen Struktur deutlich unterhalb des Übergangs zur rein tetragonalen Phase. Der körnige Kontrast, der für 92–6–2 bei Zimmertemperatur, bei 90–7–3 im Matrix-Korn und bei 94–5–1 nach Auflösen der Domänenstruktur beobachtet wird, nimmt im Bereich des Übergangs zur tetragonalen Phase ab und verschwindet deutlich unterhalb des Übergangs zur rein kubischen Phase. Diese Beobachtungen sind in Tab. 4.8 zusammengestellt.

Tab. 4.8: Zusammenstellung der beobachteten temperaturabhängigen Umwandlungen in 94–5–1, 92–6–2 und 90–7–3.

Zusammen- setzung	Domänen- kontrast verschwindet	$\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR verschwinden	körniger Kontrast verschwindet	$\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR verschwinden
94–5–1	70–170 °C	120–300 °C	270–430 °C	300–600 °C
92–6–2	–	170–400 °C	350–450 °C	400–700 °C
90–7–3	100–270 °C	230–400 °C	350–450 °C	400–700 °C

Es zeigt sich, dass die Domänenstrukturen in 94–5–1 und 90–7–3 bei ähnlichen Temperaturen anfangen zu verschwinden. Der Übergangsbereich ist für 90–7–3 jedoch breiter. Die

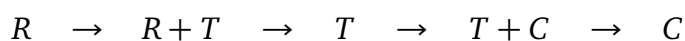
Abnahme der Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR beginnt rund 50 °C bevor die Domänenstrukturen ganz verschwunden sind. Dieser Bereich bis zur rein tetragonalen Phase ist für beide Zusammensetzungen mit etwa 170–180 °C gleich breit. Hier erscheint auch die Mikrostruktur beider Proben vergleichbar.

Das Erscheinungsbild der Probe 92–6–2 bei Zimmertemperatur, sowohl in der Mikrostruktur als auch in den Intensitätsverhältnissen der Überstrukturreflexe, ist vergleichbar mit dem Erscheinungsbild der anderen beiden Zusammensetzungen bei erhöhter Temperatur. Daher wird vermutet, dass die Ausbildung von Domänenstrukturen für 92–6–2 bei tieferen Temperaturen einsetzen könnte. Jedoch gäbe es dann keine Überschneidung der Temperaturbereiche für die Domänenbereiche und die Änderung der Intensität der rhomboedrischen Überstrukturreflexe, wie bei 94–5–1 und 90–7–3.

Sieht man die Bildung der Domänenstruktur als Art Keimbildungsprozess, so erreicht der rhomboedrische Phasenanteil in 94–5–1 und 90–7–3 mit sinkender Temperatur ein kritisches Volumen. Dies führt zur Umwandlung der tetragonalen Phase in die rhomboedrische für diesen Bereich und der Ausbildung der Domänenbereiche, da es sich bei der rhomboedrischen Phase um eine polare Phase handelt und die Verzerrung der Zelle größer ist als für die tetragonale Zelle^[157]. Durch die Domänenstruktur können mechanische Spannungen und Depolarisationsfelder abgebaut werden. In 94–5–1 läuft dies fast vollständig innerhalb der Körner ab. In 90–7–3 ist der rhomboedrische Phasenanteil nicht hoch genug, so dass nur Domänenbereiche gebildet werden. Der Phasenanteil in 92–6–2 erreicht dieses kritische Volumen nicht. Somit bleibt innerhalb der Körner eine hauptsächlich tetragonale Phase vorhanden, in der die rhomboedrische homogen verteilt vorliegt. Dies zeigt sich auch in den Beugungsbildern anhand der geringen Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR.



In allen drei Zusammensetzungen nimmt die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR über den gesamten Bereich der tetragonalen Phase ab. Eine Ausnahme bildet 90–7–3, wo im Bereich 400–450 °C keine Änderung festgestellt werden konnte. Für die Abnahme der Intensität gibt es zwei Möglichkeiten. Verkleinert sich der Kippwinkel der Sauerstoffoktaederverkippung, so nimmt auch die Intensität der entsprechenden Überstrukturreflexe ab. Die tetragonale Phase mit $a^0a^0c^+$ -Verkippung könnte in eine tetragonale Phase ohne Oktaederverkippung übergehen. Sie könnte aber auch direkt in die kubische Phase übergehen, so dass ein Koexistenzbereich kubisch–tetragonal vorliegt, in dem sich die Phasenanteile mit der Temperatur verändern. Da die Elektronenbeugung im TEM die einzelnen Strukturen, rhomboedrisch, tetragonal und kubisch, nur anhand der Überstrukturreflexe, nicht aber anhand der Gitterparameter unterscheiden kann, kann dies hier nicht abschließend geklärt werden. Wahrscheinlich ist eine Kombination aus beidem. Ebenso kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch bei Zimmertemperatur schon eine kubische Phase vorliegt. Da jedoch mit Abnahme der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR in 94–5–1 und in den Domänenbereichen in 90–7–3 die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR leicht zunimmt, wird in erster Linie eine Phasenumwandlung von rhomboedrisch nach tetragonal angenommen.

Somit werden folgende Phasenübergänge beim Aufheizen im System BNT–BT–KNN vorgeschlagen:



Die Übergangstemperaturen sind abhängig von der Zusammensetzung.

Der körnige Kontrast innerhalb des Korns bei starken $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR wurde anhand der Reflexverbreiterung der entsprechenden Überstrukturreflexe und Dunkelfeldaufnahmen als nanostrukturierte Phase mit verschiedenen Zellorientierungen interpretiert (siehe Abschnitt 4.1.4, Schmitt und Kleebe ^[122] und Dorcet *et al.* ^[95]). Dies passt zur Struktur von Relaxoren. Wie in Abschnitt 2.1.5 beschrieben, bilden sich bei Relaxoren oberhalb von T_d polare Nanoregionen aus, die mit sinkender Temperatur wachsen. Unterhalb T_m kann das Material in einen ferroelektrischen Zustand übergehen, oder es friert in einem nichtergodischen Relaxorzustand ein. Der in BNT–BT–KNN gefundene Zustand mit körnigem Kontrast könnte vergleichbar mit diesem glasartigen Zustand sein. Hierzu wird die Phasenentwicklung unterhalb T_{T-C} nochmals betrachtet. Die Intensität der Überstrukturreflexe ist knapp unterhalb T_{T-C} sehr diffus und schwach. Dies spricht für sehr kleine tetragonale Bereiche und einen geringen Volumenanteil. Mit sinkender Temperatur nimmt die Intensität langsam zu und die Reflexe werden schärfer, der Volumenanteil steigt und die tetragonalen Bereiche wachsen. Da sich diese unabhängig von einander ausbilden, sind mehrere Orientierungen möglich. Erst ab einer gewissen Größe der Bereiche sind sie in der Abbildung als körniger Kontrast zu erkennen. Mit weiter sinkender Temperatur vergrößert sich dieser Kontrast, was ebenfalls für ein weiteres Wachstum der Bereiche spricht. Da die tetragonale Phase nur eine sehr geringe spontane Polarisation aufweist ^[157] und zusätzlich mehrere Orientierungen vorliegen, kann diese Phase sowohl für die Elementarzelle als auch makroskopisch als nicht-polar beschrieben werden. Dies passt zu der Einteilung der Zusammensetzungen dieses Systems (siehe Abschnitt 4.1.4).

Die Beobachtungen aus den drei Heizexperimenten sind in einem Phasendiagramm zusammengefasst (Abb. 4.57). Die horizontalen Linien sind die Übergangstemperaturen T_{R-T} und T_{T-C} oberhalb der die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR bzw. $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR nahezu verschwunden sind. Die Farben geben die abgeschätzten Phasenanteile aus der Intensität der entsprechenden Überstrukturreflexe wieder. Hierbei wurden unterhalb T_{R-T} nur die rhomboedrische (R) und tetragonale (T) Struktur mit Oktaederverkippung angenommen. An T_{R-T} liegt rein die tetragonale Phase mit Oktaederverkippung vor. Zwischen T_{R-T} und T_{T-C} nimmt diese Phase ab. Bei der zweiten Phase handelt es sich um eine kubische Struktur, eine Phase ohne Oktaederverkippung einer anderen Symmetrie, wahrscheinlich tetragonal, oder eine Mischung aus beidem. Wie weiter oben beschrieben, kann dies im TEM nicht unterschieden werden, daher ist sie hier mit kubisch (C) bezeichnet. Oberhalb T_{T-C} sollte eine tatsächlich kubische Struktur vorliegen. Die Schraffierungen geben die Änderungen in der Mikrostruktur  und die Änderungen in den Überstrukturreflexen  an.

Aus der Literatur sind temperaturabhängige Strukturuntersuchungen für verwandte Systeme bekannt. Für BNT konnten Jones und Thomas ^[91] die Phasen mittels Neutronenbeugung bestimmen. Zwischen -268°C und 320°C fanden sie die rhomboedrische Struktur mit $R3c$, im Bereich $300\text{--}520^\circ\text{C}$ die tetragonale Phase mit $P4bm$ und oberhalb 540°C die kubische $Pm\bar{3}m$. Die Übergänge der Phasengebiete sind nicht scharf sondern zeigen Koexistenzbereiche bei $255\text{--}400^\circ\text{C}$ und $500\text{--}540^\circ\text{C}$. Sowohl die Phasen als auch die Temperaturbereiche sind vergleichbar zur Zusammensetzung 94–5–1, welche den höchsten BNT-Anteil besitzt. Die Unterschiede können zum einen auf die Dotierung mit BT und KNN zurück geführt werden, zum anderen ist TEM eine lokale Methode. Geringe Phasenanteile können hier sichtbar sein, die in der Neutronenbeugung nicht detektierbar sind.

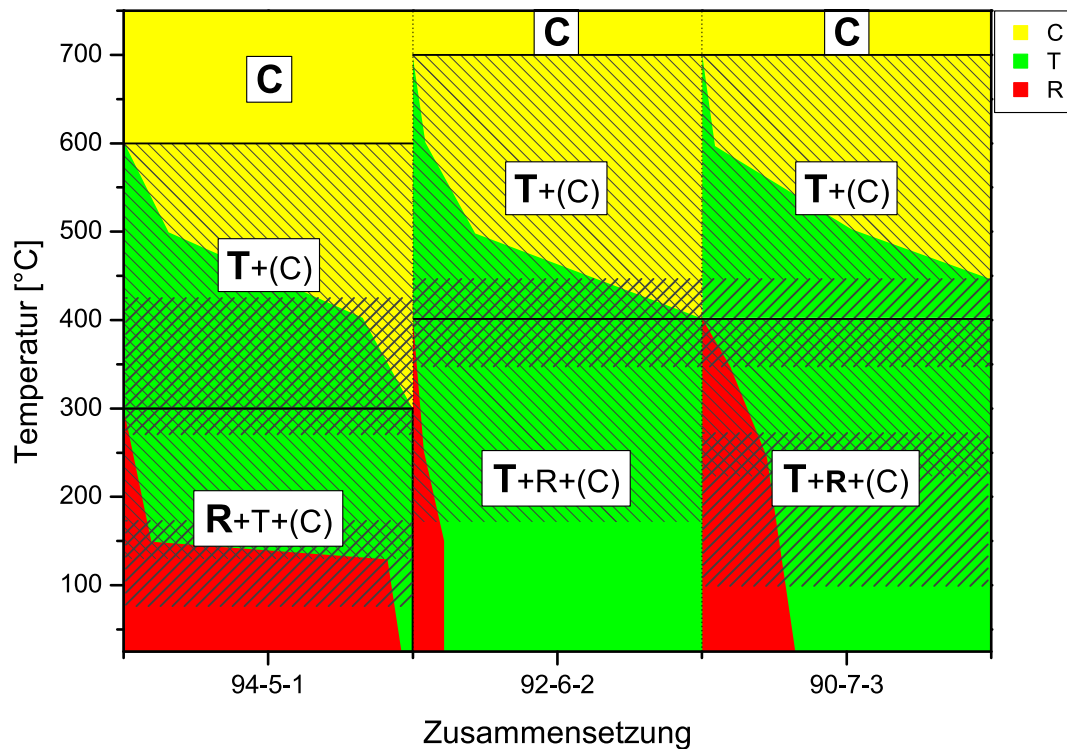


Abb. 4.57: Phasendiagramm für 94–5–1, 92–6–2 und 90–7–3, aus den Heizexperimenten abgeleitet. Die Farben geben die abgeschätzten Phasenanteile an. Im Bereich T+R+(C) wurde angenommen, dass nur rhomboedrische und tetragonale Phase mit Oktaederverkippung vorhanden ist. Im Bereich T+(C) wird von einer tetragonalen Phase mit Oktaederverkippung und einer Phase ohne Oktaederverkippung, die kubisch oder eine andere Symmetrie besitzen kann, ausgegangen. /// gibt Bereiche an, in denen sich der entsprechende Kontrast ändert (Domänenkontrast oder körniger Kontrast), $\text{\\textbackslash\\textbackslash\\textbackslash}$ gibt Bereiche an, in denen sich die Intensität der entsprechenden Überstrukturreflexe ändert.

Dorcet *et al.* ^[96,97] führten eine temperaturabhängige TEM-Studie an BNT durch. Auch sie nehmen die $R3c$ -Phase bei Raumtemperatur und oberhalb 520 °C die $Pm\bar{3}m$ -Phase an. Auf Grund zusätzlicher $\frac{1}{2}\{001\}$ -ÜR oberhalb 200 °C bis 320 °C gehen sie jedoch von einer orthorhombischen Phase $Pnma$, die sich als modulierte Phase aus der rhomboedrischen entwickelt, aus (siehe Abschnitt 2.2.4). Diese Art von Überstrukturreflexen, die in dieser orthorhombischen Phase auftreten, wurden in den drei Zusammensetzungen des Systems BNT–BT–KNN nicht beobachtet. Es wird daher weiterhin von einem Übergang rhomboedrisch nach tetragonal ausgegangen. Auch nehmen Dorcet *et al.* zwischen 320 °C und 520 °C nicht die polare Raumgruppe $P4bm$ an, sondern die zentrosymmetrische Struktur $P4/mbm$, in der sich lokal geordnete Bereiche mit $P4_2/mnm$ befinden. Die Zentrosymmetrie leiten sie aus dem in der Literatur beschriebenen nicht-polaren Charakter dieser Phase ab. Die lokale Ordnung geht auf bei diesen Temperaturen noch sichtbare $\frac{1}{2}\{001\}$ -ÜR zurück. Im System BNT–BT–KNN wurden diese Reflexe oberhalb T_{R-T} nicht mehr beobachtet. Die Unterscheidung zwischen Zentrosymmetrie oder nicht ist aus diesen Untersuchungen nicht möglich. Da aber ein Übergang von der rhomboedrischen Phase direkt in die tetragonale Phase gefunden wurde, ist es wahrscheinlich, dass es sich oberhalb T_{R-T} um die selbe Struktur wie bei Zimmertemperatur handelt. Diese wurde aus kombi-

nierten Röntgen- und Neutronenexperimenten als nicht-zentrosymmetrisch bestimmt ^[157].

Übergänge in ferroelektrischen Materialien werden oft anhand von Messungen der dielektrischen Permittivität und dem Verlustfaktor bestimmt. Die Permittivität zeigt dabei bei BNT-basierten Systemen ein breites globales Maximum T_m im Bereich von 300 °C abhängig vom System, und ein zweites lokales Maximum oder Schulter bei niedrigeren Temperaturen. In BNT-BT nahmen Takenaka *et al.* ^[100] zwischen diesen beiden Maxima eine antiferroelektrische Phase an, die jedoch in späteren Veröffentlichungen nicht mehr genauer spezifiziert wurde ^[107]. Hier wurde ein Übergang rhomboedrisch nach tetragonal zwischen den Maxima vorgeschlagen ^[107,108]. Dies passt zu einer postulierten „low-temperature non-polare“ Phase von Vakhrushev ^[86] und Roleder ^[87] in BNT. Auch diese befindet sich zwischen der rhomboedrischen Tieftemperaturphase und der tetragonalen Phase bei höheren Temperaturen und zeigt einen Koexistenzbereich beider an. Außerdem findet sich im System BNT-BT eine starke Frequenzabhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors ^[104,105,114]. Die Dispersion am lokalen Maximum deutet auf ein Relaxorverhalten hin. Ma und Tan ^[114] bezeichnen diesen Bereich daher als „relaxor-antiferroelektrisch“. Es wurde jedoch eine Dispersion an T_m hin zu niedrigeren Temperaturen beobachtet, was untypisch für Relaxoren ist (siehe Abschnitt 2.1.5).

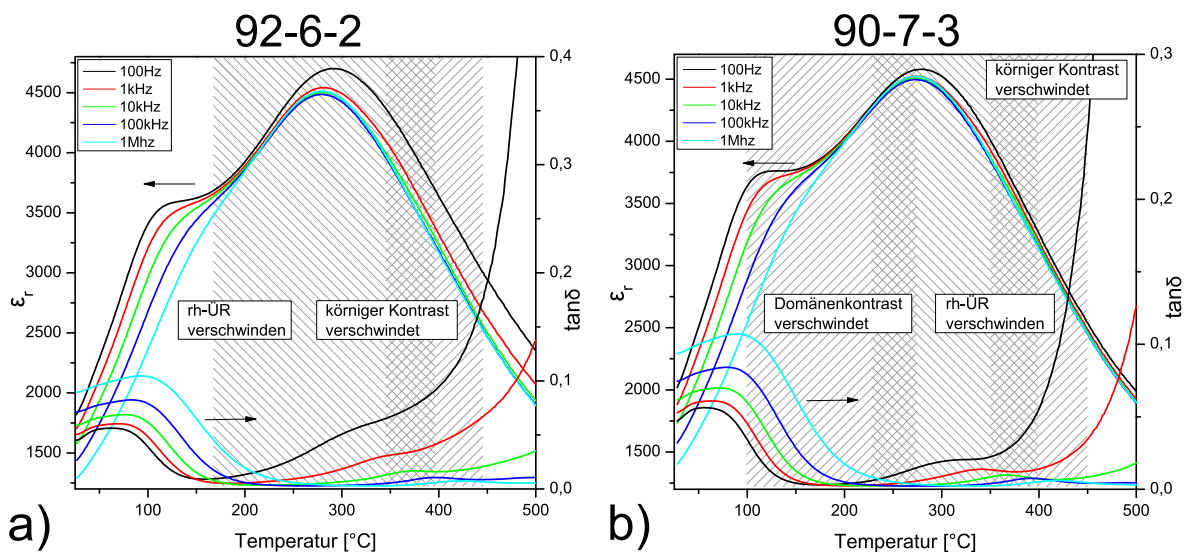


Abb. 4.58: Dielektrische Messungen an 92–6–2 (a) und 90–7–3 (b). Aufgetragen ist sowohl die dielektrische Permittivität ϵ_r , als auch der Verlustfaktor $\tan \delta$. Die Schraffierung gibt Temperaturbereiche an, in denen sich die Mikrostruktur ändert $\diagup\diagup\diagup$ bzw. die rhomboedrischen Überstrukturereflexe verschwinden $\diagdown\diagdown\diagdown$.

Abbildung 4.58 zeigt die temperaturabhängige dielektrische Permittivität und den Verlustfaktor für 92–6–2 (a) und 90–7–3 (b)⁴. Die ungepolten Proben wurden bei einer Aufheizrate von 2 °/min gemessen. Gezeigt ist jeweils das Diagramm für die Aufheizphase, da die Abkühlrate vor allem bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr definiert ist. Beide zeigen einen vergleichbaren Verlauf zu vorherigen Messungen am BNT-BT-KNN-System ^[118]. Das lokale Maximum in der Permittivität fällt mit einer Anomalie im Verlustfaktor zusammen

⁴ Die Messungen wurden von Silke Schaab und Robert Dittmer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Rödel („Nichtmetallische anorganische Werkstoffe“) durchgeführt.

men. Beide zeigen eine starke Frequenzabhängigkeit. Für höhere Frequenzen verschiebt sich die Permittivität zu höheren Temperaturen und nimmt ab, der Verlustfaktor verschiebt sich ebenfalls zu höheren Temperaturen nimmt jedoch zu. Dieses Verhalten wird für typische Relaxoren wie PLZT beobachtet ^[162]. Wie in BNT, zeigt sich oberhalb T_m hier ebenfalls eine Frequenzabhängigkeit in der Permittivität. Sie verschiebt sich jedoch mit höherer Frequenz zu niedrigeren Temperaturen.

Mit der selben Schraffierung wie im Phasendiagramm (Abb. 4.57) sind die Temperaturbereiche für das Verschwinden des Domänenkontrasts und des körnigen Kontrasts und das Verschwinden der rhomboedrischen Überstruktureflexe dargestellt. Auf die Bereiche für das Verschwinden der tetragonalen Überstruktureflexe, oberhalb 400 °C für 92–6–2 und oberhalb 450 °C für 90–7–3, wurde zur Übersichtlichkeit verzichtet. Oberhalb T_m ist der Bereich, in dem der körnige Kontrast verschwindet und bei höheren Temperaturen auch die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR verschwinden. Im Relaxormodell bilden sich die PNR deutlich oberhalb T_m und wachsen mit sinkender Temperatur. Somit können sie in diesem Temperaturbereich eine Größe erreicht haben, die als Kontrast in der Abbildung sichtbar ist. Die tetragonale Phase läge dann unterhalb T_m ähnlich einem nichtergodischen Relaxorzustand vor. Die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR verschwinden in einem Temperaturbereich um T_m herum, deutlich oberhalb des lokalen Maximums. Für 90–7–3 verschwinden die Domänenbereiche ab diesem Maximum bis hin zu T_m . Aus der Frequenzabhängigkeit bei niedrigeren Temperaturen und der Beobachtung der Mikrostruktur oberhalb T_m können zwei relaxorähnliche Übergänge in den Materialien vermutet werden. Einer bei Ausbildung der tetragonalen Phase und ein weiterer nicht weit oberhalb Zimmertemperatur.

Der Phasenanteil der rhomboedrischen Phase in 92–6–2 ist nach der Intensität der Überstruktureflexe gering. Das Volumen reicht nicht aus um Domänenbereiche der ferroelektrischen Phase auszubilden. Die rhomboedrische Phase geht somit wie auch die tetragonale in einen Zustand, ähnlich einem nichtergodischen Relaxorzustand, über. Die Zusammensetzung sollte daher insgesamt nicht-polaren Charakter zeigen. In 90–7–3 ist der rhomboedrische Phasenanteil höher, es bilden sich ferroelektrische Domänenbereiche aus. Da deren Gesamtphasenanteil jedoch geringer als der tetragonalen Phase ist, sollte diese Zusammensetzung ebenfalls größtenteils nicht-polaren Charakter zeigen. Dies ist konsistent mit der Charakterisierung des Systems anhand der Hysteresen ^[117]. Beide Zusammensetzungen weisen geringe remanente Polarisierung und negative Dehnung auf und wurden als nicht-polar mit geringem ferroelektrischen Anteil angenommen.

Temperaturabhängige $P(E)$ Messungen ^[118] zeigten für Zusammensetzungen der nicht-polaren Gruppe (Gruppe II) mit steigender Temperatur eine weitere Abnahme der Remanenz und eine Verschmälerung der Hysterese. Dieser Temperaturbereich liegt genau im Bereich des lokalen Maximums. Oberhalb ist somit der ferroelektrische Anteil verschwunden und das Material liegt als rein nicht-polares Material vor.

Handelt es sich bei T_m ebenfalls um einen relaxorähnlichen Übergang, so müsste die Permittivität bei höheren Frequenzen, wie beim lokalen Maximum, zu höheren Temperaturen verschoben sein. Dies zeigt sich in den Diagrammen (Abb. 4.58) jedoch nicht. Im Verlustfaktor können jedoch im Bereich 250–450 °C frequenzabhängige, breite lokale Maxima erkannt werden.

Jo *et al.* ^[162] konnten vor kurzem an BNT–BT zeigen, dass der Verlauf der Permittivität entfaltet werden kann. Abbildung 4.59 zeigt dies an einer gepolten 0,94BNT–0,06BT. Es ergeben sich drei Funktionen. Die erste weist die Charakteristik für einen typischen Relaxor auf, wie schon angenommen wurde. Der restliche Verlauf der Permittivität kann dann mit einer breiten frequenzabhängigen Funktion, deren Maximum jedoch temperaturunabhängig ist und einer frequenzabhängigen Funktion, die wieder einem typischen Relaxor ähnelt, angepasst werden. Die Maxima der zweiten Funktion stimmen mit den lokalen Maxima des Verlustfaktors überein. Durch diese Entfaltung zeigen sich deutlich die beiden relaxorähnlichen Übergänge. Das dritte Maximum, das im Bereich von T_m liegt, zeigt den Übergang rhomboedrisch–tetragonal an ^[162]. Auf Grund der nahen Verwandtschaft der beiden Systeme BNT–BT und BNT–BT–KNN, können die Ergebnisse übertragen werden. Alle drei Übergänge können aus den TEM-Beobachtungen zugeordnet werden. Zum einen die beiden relaxorähnlichen Übergänge der tetragonalen und rhomboedrischen Phase, und zum anderen die Phasenumwandlung rhomboedrisch–tetragonal.

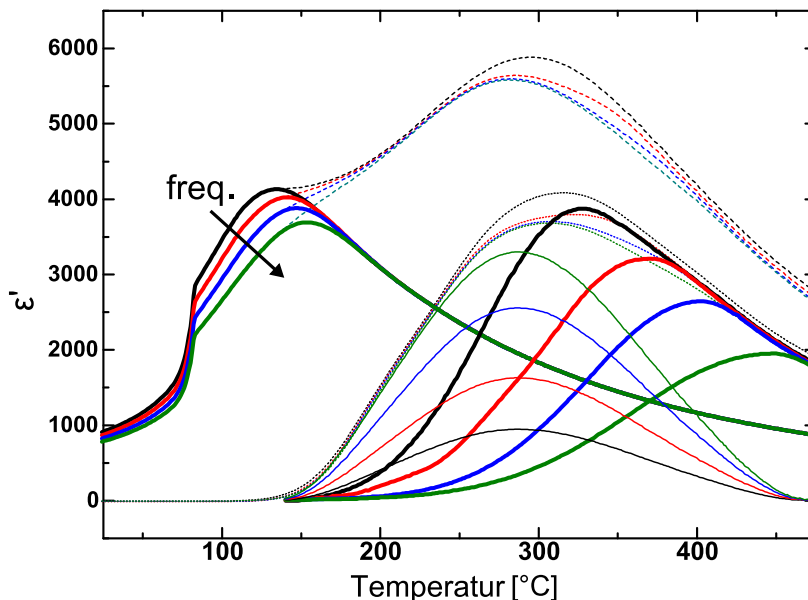


Abb. 4.59: Entfaltung der dielektrischen Daten nach Jo ^[162]. Der Verlauf der dielektrischen Permittivität kann in drei Funktionen zerlegt werden. Zwei zeigen eine Dispersion wie sie für Relaxoren bekannt ist. Die Dritte ist frequenzabhängig, das Maximum ändert sich jedoch nicht. Mit freundlicher Genehmigung von Wook Jo.

Zum Abschluss ist noch zu sagen, dass es sich bei den angegebenen Temperaturen um die Angaben der Temperatursteuerung des TEM-Halters handelt. Die exakte Temperatur an der Halterspitze bzw. an der Probe selbst ist nicht zugänglich. Es kann daher eine Temperaturunsicherheit von etwa $\pm 20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ angenommen werden. Außerdem handelt es sich bei keinem der beobachteten Änderungen um einen definierten Übergang. Die Übergangsbereiche sind breit. Beginn und Ende können nur subjektiv anhand beobachtbarer Merkmale festgemacht werden. Eine Änderung der Beträge der Oktaederkippwinkel mit der Temperatur kann anhand der Experimente nicht ausgeschlossen werden. Hierfür wären weitere Methoden wie Neutronenbeugung nötig.

Für PZT ^[163] ist weiterhin bekannt, dass hohe Temperaturen im TEM zu Verlust von Blei führen können. Auch für das bleifreie System hier kann ein Verlust gewisser Kationen, wie Bi, Na oder K, auftreten. Dies ist für die Synthese bekannt. Sowohl für 90–7–3, welche bis 600 °C untersucht wurde, als auch 92–6–2, welche bis 800 °C untersucht wurde, konnte nach dem Experiment eine der Ausgangskonfiguration vergleichbare Struktur beobachtet werden. Dies gilt sowohl für die Mikrostruktur als auch die Beugungsbilder. Es wird daher angenommen, dass eine mögliche Änderung der chemischen Zusammensetzung während des Heizexperiments nicht zu einer Änderung der Struktur geführt hat.

4.4 Feldabhängige Strukturuntersuchungen

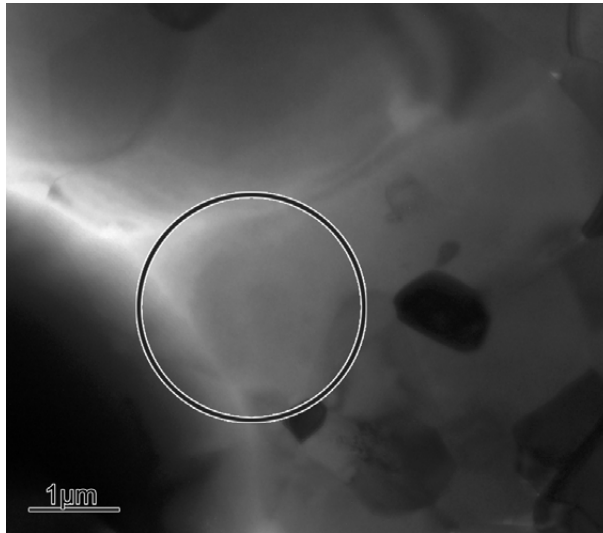
Eine Standard-Charakterisierungsmethode für ferroelektrische Materialien ist die Messung der Polarisations- und Dehnungshysterese. Hieraus werden Rückschlüsse auf die Struktur gezogen und das Material bzw. die Zusammensetzung eingeordnet. Allerdings wird hier immer die Reaktion auf ein elektrisches Feld beobachtet und nicht das Material im Ausgangszustand charakterisiert. Somit sind nur Rückschlüsse auf die Struktur unter elektrischem Feld oder nach angelegtem elektrischen Feld möglich. In einigen BNT-basierten Systemen zeigte sich, dass sich die dielektrischen Eigenschaften für eine ungepolte oder gepolte Probe unterscheiden können ^[108,164]. Für 0,93BNT–0,07BT konnte in der Röntgenbeugung unter elektrischem Feld eine Phasenumwandlung von pseudokubisch nach tetragonal beobachtet werden ^[115]. Mittels der *in situ* TEM kann das Material mikrostrukturell im Ausgangszustand charakterisiert und die Änderungen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes nachverfolgt werden.

Es wurden die beiden Zusammensetzungen 91–6–3 und 92–6–2 untersucht, welche die höchsten Dehnungen zeigten ^[117]. Das Feld wurde dabei schrittweise mit etwa 1 V/s erhöht. Bei konstanter Feldstärke wurden Abbildungen und Beugungsbilder aufgenommen.

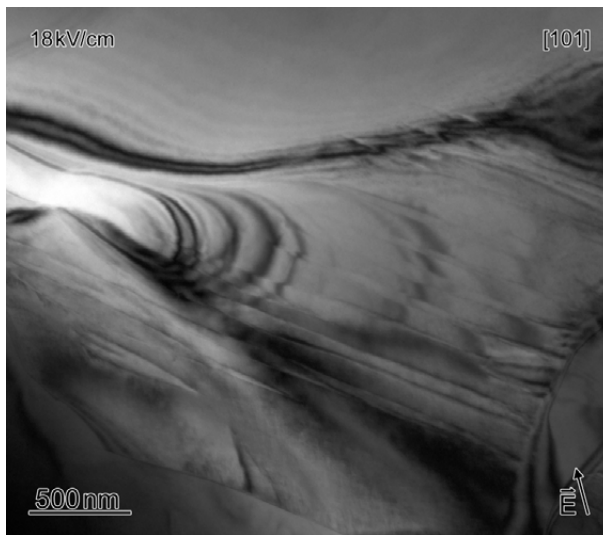
4.4.1 0,91BNT–0,06BT–0,03KNN

Wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, weist die Zusammensetzung 91–6–3 sowohl Körner mit homogenem bis körnigem Kontrast wie 92–6–2, aber auch Domänenbereiche, vergleichbar zu 90–7–3, auf. Abbildung 4.60a zeigt einen Bereich über mehrere Körner. Die meisten zeigen wenig Kontrast, da sie nicht nahe einer Zonenachse orientiert sind und daher kaum Beugungskontrast aufweisen. Der Bereich innerhalb der Markierung wurde im Folgenden untersucht. Angegeben ist immer die nominelle Feldstärke, d.h. die Feldstärke, die sich aus der angelegten Spannung und dem Elektrodenabstand ergibt. Auf Grund der Elektrodengeometrie und der Auswahl des Probenbereichs (siehe Abschnitt 3.4) kann die Feldstärke bis auf den doppelten Wert erhöht sein. Dies wird später in der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt.

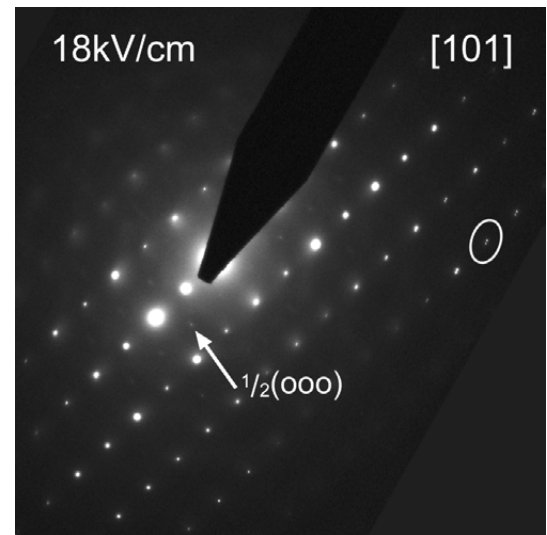
Bei einer Feldstärke von 18 kV/cm (Abb. 4.60b) treten deutliche Änderungen in der Mikrostruktur auf. Unten rechts im Bild ist die Feldrichtung skizziert. Sie liegt in der Papierebene. Es wird nicht unterschieden, ob das Feld in Pfeilrichtung oder gegen Pfeilrichtung verläuft. In dem vorher homogen erscheinenden Korn sind lamellare Domänen erkennbar, wie sie für klassische Ferroelektrika bekannt sind. Die Domänenbreiten liegen im Bereich 40–150 nm. Am unteren Rand des Korns ist ein körniger Kontrast zu sehen. Bei den dunklen Streifen innerhalb des Korns handelt es sich um Biegekonturen. Domänenwände lassen sich gut in diesen Bereichen erkennen, da sie zu einem Versatz in diesen Biegekonturen führen. Dies zeigt sich im mittleren Bereich des Korns. Am oberen Rand des Bildes, oberhalb der nahezu waagrecht verlaufenden Biegekontur, sind keine Domänen zu erkennen. Dies kann an einer anders orientierten Domänenkonfiguration liegen, die in der vorliegenden Kornorientierung nicht sichtbar ist. Das entsprechende Beugungsbild des Bereiches bei 18 kV/cm ist in Abb. 4.60c gezeigt. In dieser Zonenachse treten $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR auf, was auf eine rhomboedrische Struktur hindeutet. Da jedoch keine Zonenachse mit



(a) Abbildung 0 kV/cm



(b) Abbildung 18 kV/cm



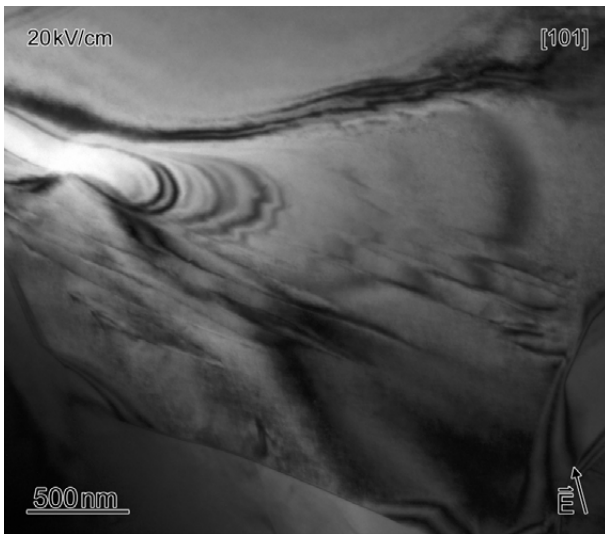
(c) DP 18 kV/cm

Abb. 4.60: E-Feld-Experiment an Stelle1 der Zusammensetzung 91–6–3 bis 18 kV/cm.

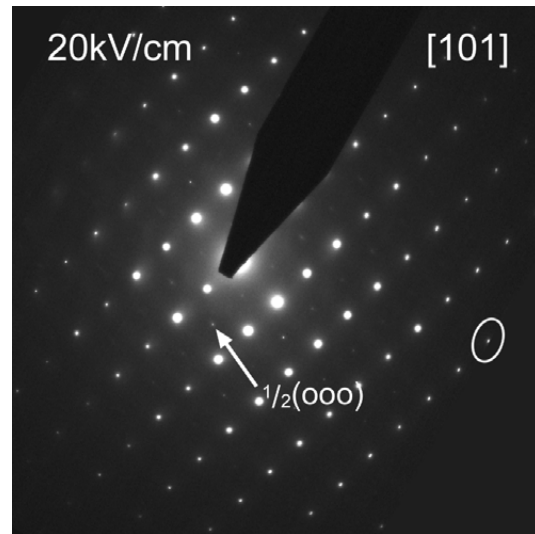
$\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR vorliegt, kann keine Aussage über das Phasenverhältnis gemacht werden. Des Weiteren ist eine deutliche Reflexaufspaltung senkrecht zum Verlauf der Domänenwände zu erkennen (weiße Markierung). Bei Annahme einer (110)-Domänenwand kann ein rhomboedrischer Winkel von $\alpha = 89,7\text{--}89,75^\circ$ abgeschätzt werden ^[22].

Eine weitere Erhöhung der Feldstärke auf 20 kV/cm führt zur Abnahme des Domänenkontrasts an dieser Stelle (Abb. 4.61a). Es sind größere Bereiche ohne Domänen zu erkennen. Auch die Biegekonturen sind zurück gegangen. Demgegenüber ist der körnige Kontrast nun über den gesamten Bereich sichtbar. Das Beugungsbild in Abb. 4.61b zeigt weiterhin $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR. Jedoch ist die Reflexaufspaltung stark reduziert. Dies bedeutet, der rhomboedrische Winkel hat sich in Richtung 90° erhöht, oder das Beugungsbild stammt aus einem eindomänigen Bereich.

Bei einer Feldstärke von 22,5 kV/cm ist in Abb. 4.61c von der linken Bildseite kommend ein Riss zu erkennen (markiert mit einem Pfeil). Dieser schirmt das elektrische Feld in diesem Bereich ab. Dies zeigt sich an der weiteren Reduzierung der Biegekon-turen. Außerdem kommt es zu einer direkten Änderung der Mikrostruktur. Die Domänen sind hier im Bild fast vollständig verschwunden, kurze Zeit später sind sie nicht mehr zu erkennen. Der körnige Kontrast bleibt weiterhin bestehen. Das Beugungsbild zeigt keinerlei Reflexaufspaltung mehr (Abb. 4.61d). Die rhomboedrischen Überstrukturreflexe sind weiterhin vorhanden, sie scheinen jedoch diffuser als unter Feld. Dies könnte für kleine-re, beugende Bereiche sprechen. Ohne elektrisches Feld sind keine weiteren Änderungen aufgetreten.



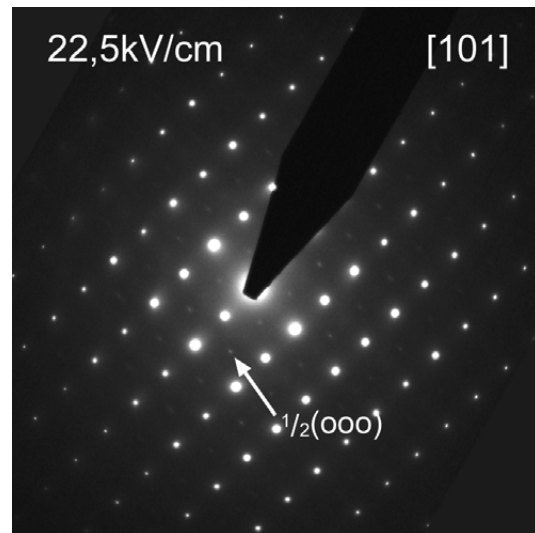
(a) Abbildung 20 kV/cm



(b) DP 20 kV/cm



(c) Abbildung 22,5 kV/cm

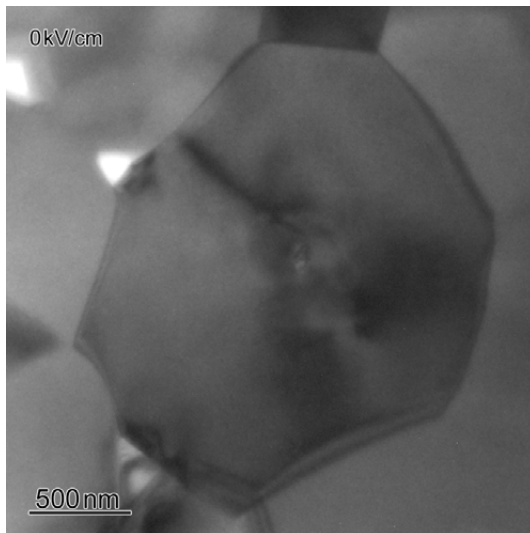


(d) DP 22,5 kV/cm

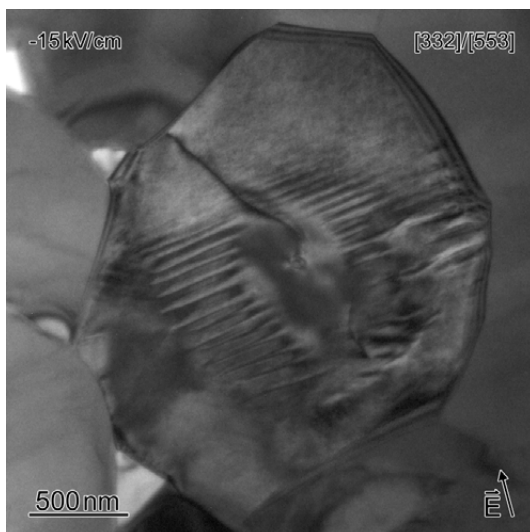
Abb. 4.61: E-Feld-Experiment an Stelle1 der Zusammensetzung 91–6–3 bis 22,5 kV/cm.

Da der Bereich mit verringertem und ohne elektrischem Feld einen körnigen Kontrast zeigte, wird angenommen, dass auch schon bei 20 kV/cm das Feld lokal in diesem Bereich verringert war. Auf Grund der Elektrodengeometrie wird eine Felderhöhung angenommen.

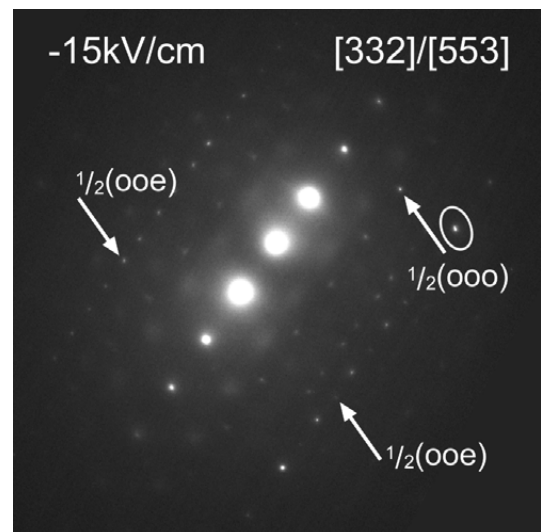
Ein beginnendes Risswachstum kann diese Erhöhung wieder reduzieren. Dies könnte auch die Abnahme des Domänenkontrasts und die Verringerung der Reflexaufspaltung erklären. Das weitere Risswachstum führte dann zur vollständigen Abschirmung des Bereiches. Die Probe zeigt somit reversibel die Ausbildung von Domänen unter elektrischem Feld.



(a) Abbildung 0 kV/cm



(b) Abbildung -15 kV/cm

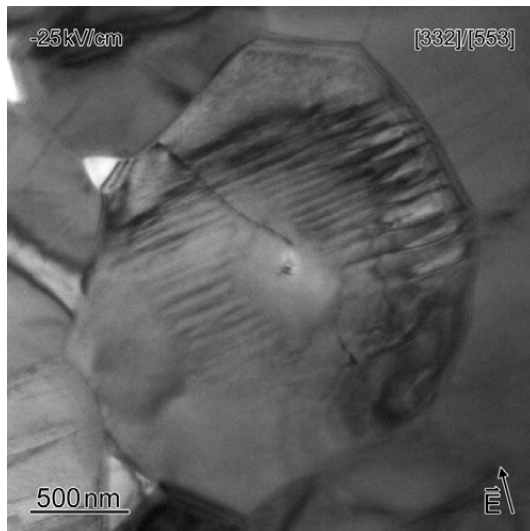


(c) DP -15 kV/cm

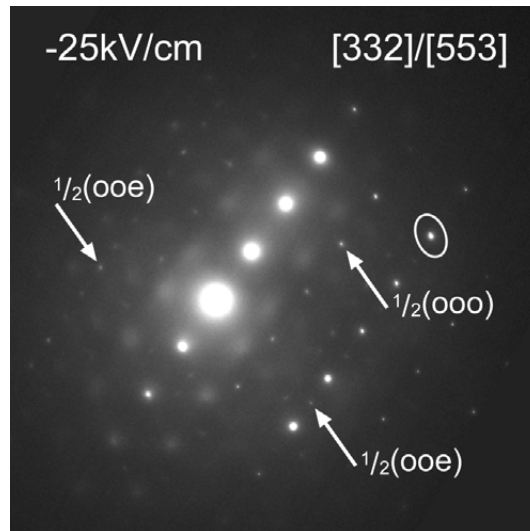
Abb. 4.62: E-Feld-Experiment an Stelle2 der Zusammensetzung 91–6–3 bis -15 kV/cm.

Dieses Verhalten wurde an weiteren Stellen dokumentiert. In Abb. 4.62a ist ein weiteres Korn im Ausgangszustand gezeigt. Es sind keine Domänen erkennbar. Bei einer Feldstärke von -15 kV/cm treten lamellare Domänen auf (Abb. 4.62b). Neben dem Domänenkontrast ist auch der körnige Kontrast in Bereichen des Korns zu sehen. Die Mikrostruktur ist vergleichbar zur ersten Stelle. Das Korn ist nicht in einer prominenten Zone orientiert, sondern die Zonenachse befindet sich zwischen [332] und [553], da Reflexe aus beiden Orientierungen auftreten. Trotzdem konnten Reflexe beiden Arten von Überstrukturen, $\frac{1}{2}\{00o\}$ und $\frac{1}{2}\{00e\}$, zugeordnet werden. Es liegt somit eine Phasenkoexistenz vor. Ab-

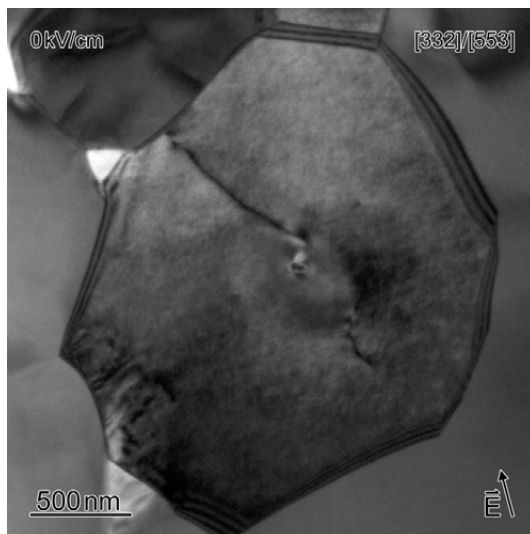
bildung 4.62b zeigt des Weiteren eine Reflexaufspaltung, die mit der Domänenstruktur verknüpft ist. Die Domänenwände verlaufen senkrecht zur Reflexaufspaltung.



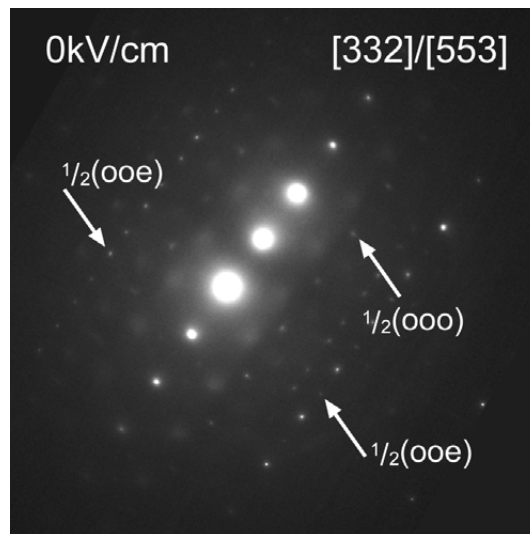
(a) Abbildung -25 kV/cm



(b) DP -25 kV/cm



(c) Abbildung nach E-Feld-Experiment



(d) DP nach E-Feld-Experiment

Abb. 4.63: E-Feld-Experiment an Stelle2 der Zusammensetzung 91–6–3 bei -25 kV/cm und nach dem E-Feld-Experiment.

Bei -25 kV/cm sind beide Arten von Überstruktureflexen vorhanden (Abb. 4.63b). Die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ ÜR hat sich deutlich erhöht. Es kann jedoch nicht geklärt werden, ob dies auf eine Erhöhung der rhomboedrischen Phase zurückzuführen ist oder nur auf Grund der geringen Verkipfung in Bezug auf die vorherige Orientierung auftritt. Die Mikrostruktur hat sich nicht wesentlich geändert (Abb. 4.63a). Dies spricht eher für ein unverändertes Phasenverhältnis. Die Reflexaufspaltung ist weiterhin vorhanden. Erst mit Ausschalten des elektrischen Feldes ändert sich die Mikrostruktur. Kurz oberhalb 0 kV/cm fangen die Domänen an zu verschwinden. Zurück bleibt, wie an der vorherigen Stelle, der körnige Kontrast (Abb. 4.63c). Das Beugungsbild (Abb. 4.63d) zeigt entsprechend keine

Reflexaufspaltung mehr. Die Intensität der Reflexe ist nahezu identisch zu Abb. 4.62c. Bei den linienförmigen Defekten innerhalb des Korns handelt es sich um Versetzungen. Diese wurden durch das elektrische Feld nicht beeinflusst.

Auch im Korn in Abb. 4.64a sind Versetzungen zu erkennen (Pfeil). Ansonsten zeigt sich ein homogener, etwas körniger Kontrast über das gesamte Korn hinweg. Das Beugungsbild (Abb. 4.64b) und die folgenden Beugungsbilder stammen aus dem unteren, rechten Bereich des Korns. Die Orientierung liegt zwischen $[313]$ und $[414]$. Dennoch lassen sich die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR der $[313]$ -Orientierung identifizieren. In keiner der beiden Zonen treten jedoch $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR auf.

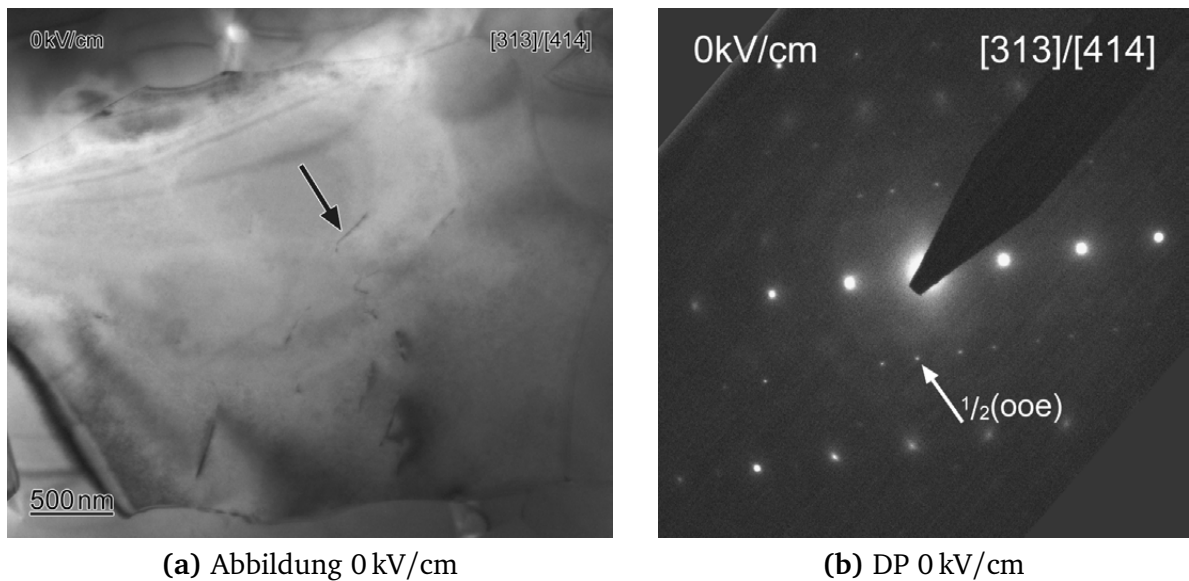
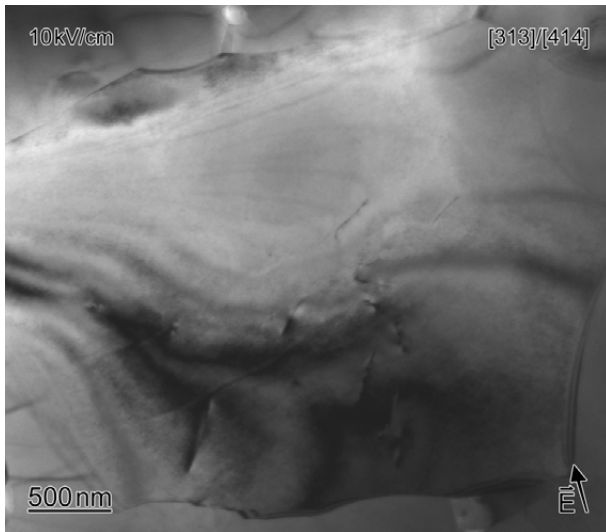


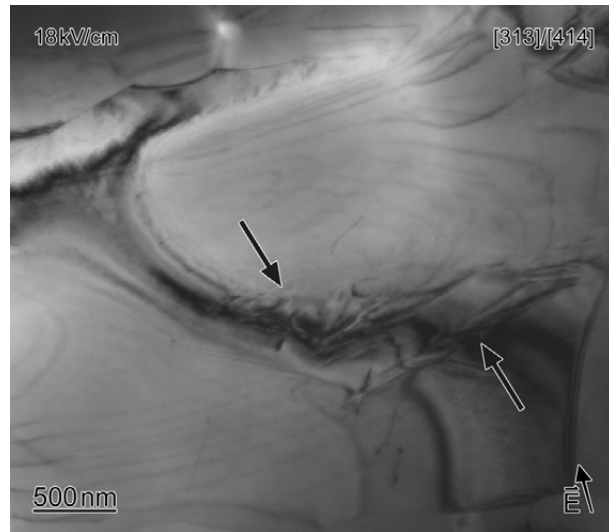
Abb. 4.64: E-Feld-Experiment an Stelle3 der Zusammensetzung 91–6–3 im Ausgangszustand.

Bis 10 kV/cm ändert sich in der Mikrostruktur nichts. Am unteren rechten Rand in Abb. 4.65a ist die Feldrichtung angezeigt. Der Pfeil zeigt um etwa 10° aus der Papierebene heraus. Einzig mehr Biegekonturen treten auf Grund des piezoelektrischen Verhaltens des Materials auf. Das Korn zeigt weiterhin den körnigen Kontrast. Dies ist besonders gut im unteren Bereich zu erkennen. Erste Änderungen in der Mikrostruktur werden bei 18 kV/cm sichtbar (Abb. 4.65b). In der Mitte des Bildes, im Bereich zwischen den beiden Pfeilen, tritt neuer Kontrast auf. Insbesondere am rechten Pfeil ähnelt er lamellaren Domänen. Somit zeigen sich bei einer vergleichbaren Feldstärke wie bei den anderen beiden Experimenten erste Anzeichen für das Auftreten von Domänen.

Eine eindeutige Änderung der Mikrostruktur ist bei 25 kV/cm zu beobachten. Die Abbildung als auch das entsprechende Beugungsbild findet sich in Abb. 4.66. Im unteren Bereich sind nun klar lamellare Domänen zu sehen. Außerdem ist ebenfalls der körnige Kontrast weiter sichtbar. Aber auch im oberen Bereich des Korns, der weniger Kontrast zeigt, sind Domänen vorhanden. Dies zeigt sich wiederum am Versatz im Verlauf der Biegekonturen. Dies ist mit einem Pfeil gekennzeichnet, kann aber auch in dem Bereich unterhalb dieses Pfeils beobachtet werden. Das Beugungsbild zeigt, dass sich die Orientierung in Richtung



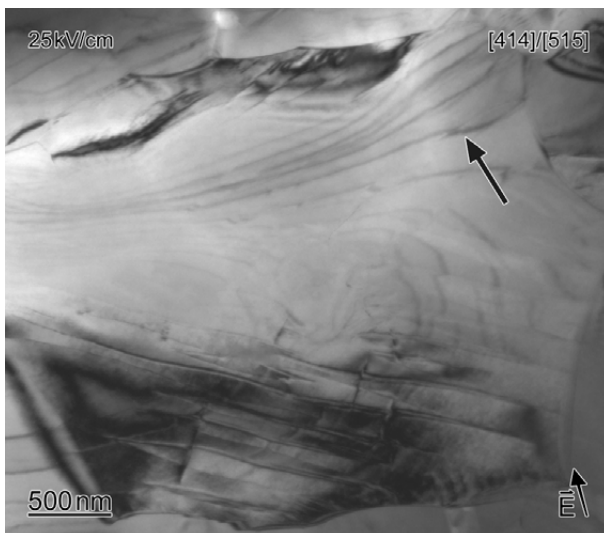
(a) Abbildung 10 kV/cm



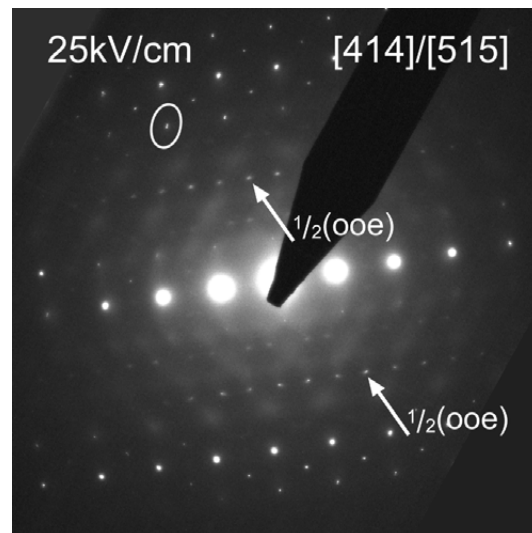
(b) Abbildung 18 kV/cm

Abb. 4.65: E-Feld-Experiment an Stelle3 der Zusammensetzung 91–6–3 bis 18 kV/cm.

[101] geändert hat. Es können weiterhin $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR der [515]-Orientierung identifiziert werden. Weitere Reflexe können nicht eindeutig indiziert werden, da sie auch aus höheren Laue-Zonen stammen können. Weiterhin ist eine Reflexaufspaltung sichtbar, die senkrecht zum Verlauf der Domänenwände auftritt und diesen zugeordnet werden kann.



(a) Abbildung 25 kV/cm

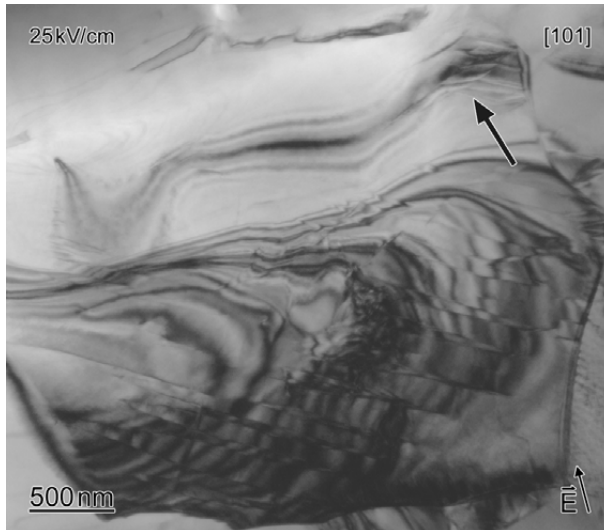


(b) DP 25 kV/cm

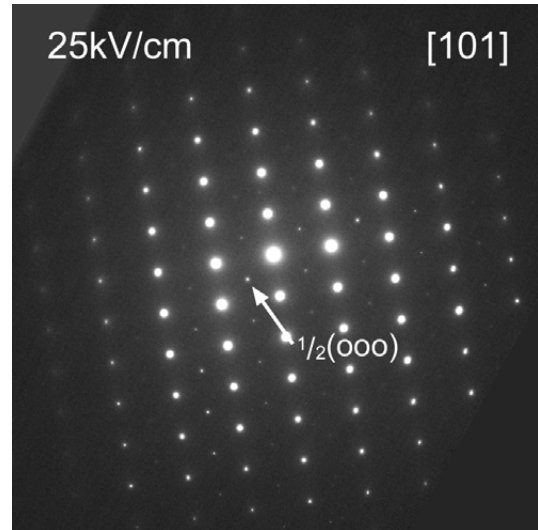
Abb. 4.66: E-Feld-Experiment an Stelle3 der Zusammensetzung 91–6–3 bei 25 kV/cm.

Für diese Stelle war es möglich eine weitere Zonenachse aufzunehmen. Somit konnten $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR in der [101]-Zone nachgewiesen werden (Abb. 4.67b). Die Reflexe sind scharf und lassen auf eine langreichweitige Ordnung schließen. Es liegt bei dieser Feldstärke eine Koexistenz beider Phasen vor. Auch in dieser Zone ist die Domänenstruktur deutlich zu erkennen (Abb. 4.67a), sowohl im unteren Bereich des Korns, als auch im oberen Be-

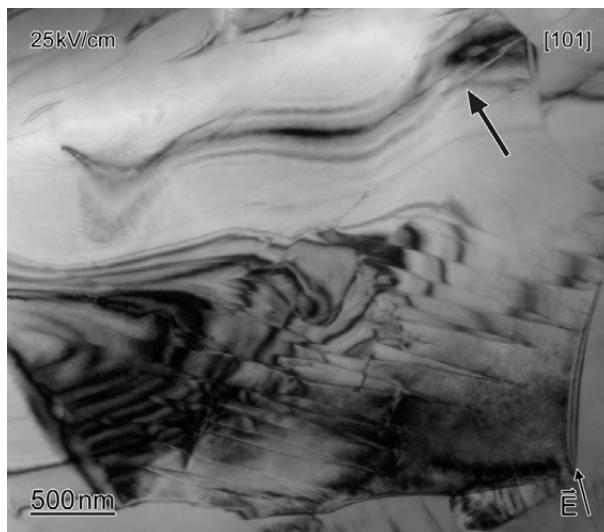
reich (Pfeil). Die Feldrichtung liegt hier in der Papierebene. Verlaufen die Domänen nicht durch das gesamte Korn, so bilden sie Spitzen an ihrem Ende aus. Dies wurde schon für BaTiO_3 [124, 125] und KNbO_3 [128] beobachtet. Geladene Domänenwände, wie sie an den Spitzen vorliegen, können leichter im Feld bewegt werden und die Domänen wachsen daher in dieser Richtung schneller.



(a) Abbildung 25 kV/cm [110]



(b) DP 25 kV/cm [110]



(c) Abbildung 25 kV/cm verkippt 2°



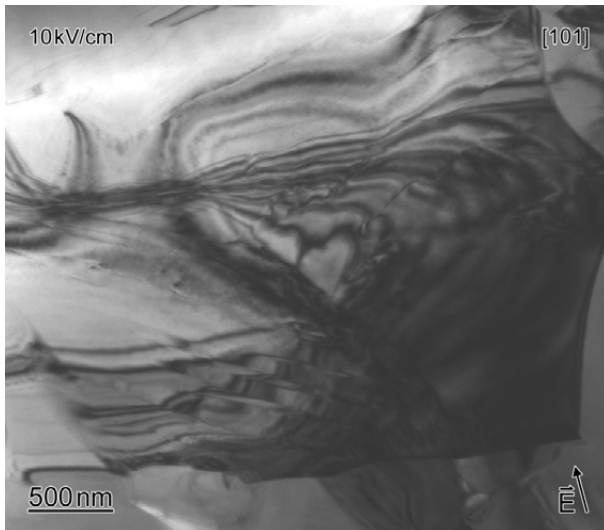
(d) Abbildung 25 kV/cm verkippt 20°

Abb. 4.67: E-Feld-Experiment an Stelle3 der Zusammensetzung 91–6–3 bei 25 kV/cm in verschiedenen Orientierungen. Die Probe wurde entlang α bis zu 20° verkippt.

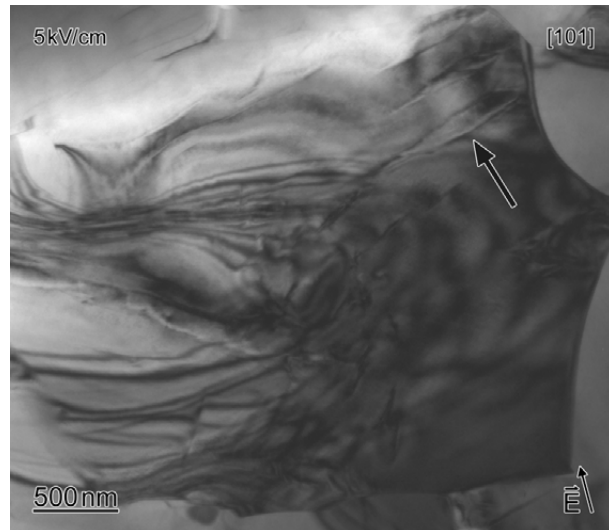
Abbildung 4.67c und (d) zeigen nochmal den Einfluss der Orientierung auf den beobachteten Kontrast. Eine geringe Verkipfung um 2° von [101] (Abb. 4.67c) ändert nichts an der Domänenstruktur, jedoch der Kontrast der Biegekonturen variiert. Befindet man sich weiter von der Zonenachse entfernt, in Abb. 4.67d sind es etwa 20° , so zeigt das gesamte Korn wenig Beugungskontrast. Die Domänenwände selbst sind nicht erkennbar, sie sind wahrscheinlich edge-on orientiert. Anhand der Biegekonturen und dem Versatz derselbi-

gen an den Domänenwänden (Pfeil), kann auch hier die Domänenstruktur nachverfolgt werden. Es liegt eine stabile Domänenkonfiguration unter elektrischem Feld vor.

Mit abnehmendem elektrischen Feld gehen auch die Domänen zurück. Bei 10 kV/cm ist sowohl im Bereich unten links, als auch am oberen Rand noch Domänenkontrast zu sehen (Abb. 4.68a). Unten rechts im Korn sind sie hingegen vollständig verschwunden. Bei 5 kV/cm (Abb. 4.68b) sind nur noch im oberen Bereich (Pfeil) Domänen erkennbar.



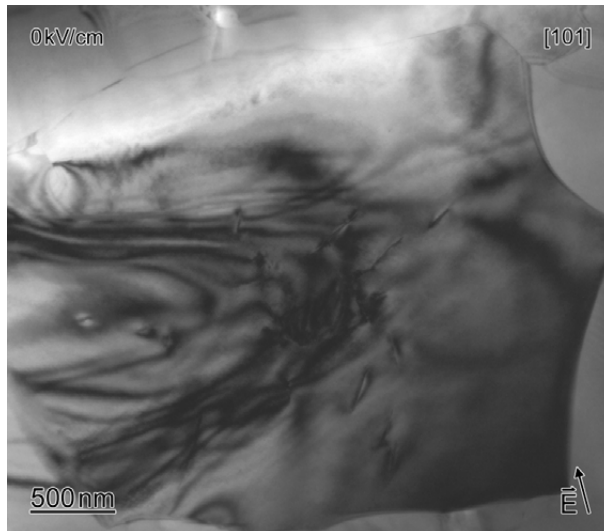
(a) Abbildung 10 kV/cm [110]



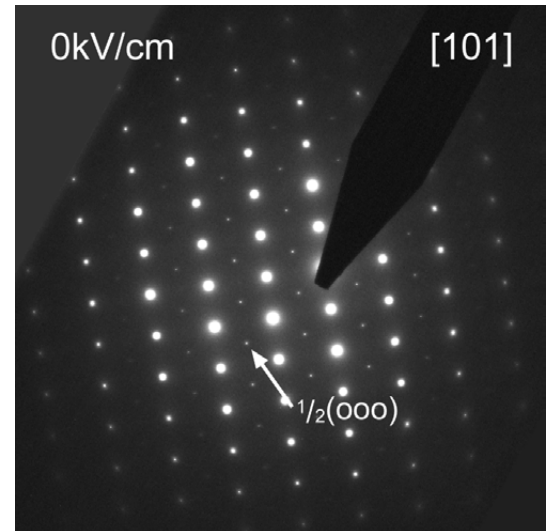
(b) Abbildung 5 kV/cm

Abb. 4.68: E-Feld-Experiment an Stelle3 der Zusammensetzung 91–6–3 bei reduziertem Feld.

Die Domänen sind bei 0 kV/cm vollständig verschwunden. Dies zeigt Abb. 4.69a. Zurück bleiben nur Biegekontraste. Das Beugungsbild in Abb. 4.69b zeigt jedoch weiterhin deutliche $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR, vergleichbar zum Zustand bei 25 kV/cm. Im Vergleich zur Orientierung des Ausgangszustands ist nahezu kein Unterschied in der Mikrostruktur sichtbar (Vergleich Abb. 4.64a und Abb. 4.69c). Beide weisen einen homogenen, leicht körnigen Kontrast auf. Das Beugungsbild zeigt entsprechend $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR wie im Ausgangszustand (Vergleich Abb. 4.64b und Abb. 4.69d). Somit wurde auch hier ein reversibler Übergang von einem Zustand ohne Domänenstruktur hin zu stabilen Domänen unter elektrischem Feld gefunden.



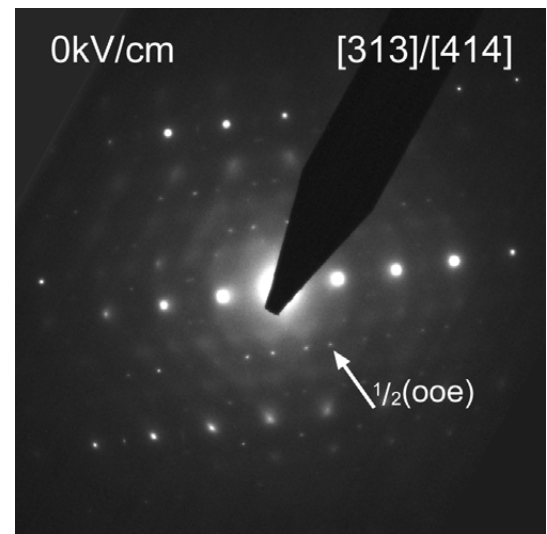
(a) Abbildung nach E-Feld-Experiment [110]



(b) DP nach E-Feld-Experiment [110]



(c) Abbildung nach E-Feld-Experiment Anfangsorientierung



(d) DP nach E-Feld-Experiment Anfangsorientierung

Abb. 4.69: E-Feld-Experiment an Stelle3 der Zusammensetzung 91–6–3 bei 25 kV/cm nach Experiment.

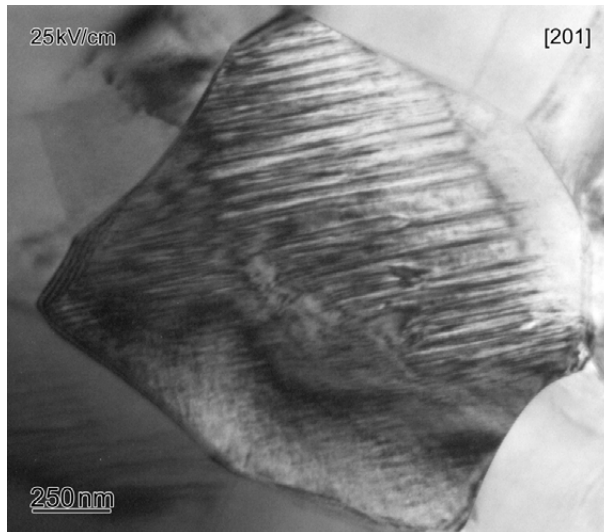
4.4.2 0,92BNT–0,06BT–0,02KNN

Wie aus den vorherigen Ergebnissen zu 92–6–2 gesehen, zeigt diese Zusammensetzung in der Mikrostruktur körnigen Kontrast und eine hauptsächlich tetragonale Struktur mit geringem rhomboedrischen Phasenanteil. Eine ausgedehnte Domänenstruktur wurde nicht beobachtet. Dies gilt auch für die hier untersuchte Probe. Ohne angelegtes elektrisches Feld tritt keine Domänenstruktur auf.

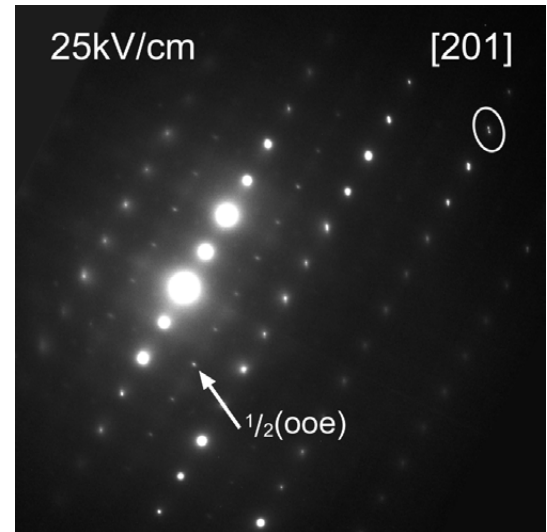
Abbildung 4.70a zeigt ein Korn bei einer Feldstärke von 25 kV/cm. Eine lamellare Domänenstruktur lässt sich über fast das gesamte Korn erkennen. Nur im unteren Bereich des Korns ist weiterhin der körnige Kontrast sichtbar. Die Domänenbreite scheint schmaler als bei 91–6–3, wobei auch das Korn kleiner ist. Das aufgenommene Beugungsbild nahe der [201]-Zone weist nur $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR auf. Des Weiteren ist eine Reflexaufspaltung zu erkennen. Sie ist senkrecht zum Verlauf der beobachteten Domänen und kann daher auf diese zurückgeführt werden. Es war leider nicht möglich eine Zonenachse aufzunehmen, die $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR aufweist. Daher kann nur geschlossen werden, dass unter Feld weiterhin die tetragonale Struktur vorhanden ist.

Nach Abschalten des Feldes verschwinden die Domänen wieder. Wird das Feld jedoch in die entgegengesetzte Richtung angelegt, so bildet sich erneut eine Domänenstruktur aus. Dies ist in Abb. 4.70c gezeigt. Das selbe Korn bildet bei -25 kV/cm eine vergleichbare Domänenkonfiguration aus. Es werden weiterhin tetragonale Überstrukturreflexe beobachtet (Abb. 4.70d), ebenso die Reflexaufspaltung. Der Unterschied in der Reflexintensität zur positiven Feldrichtung muss nicht auf einen geringeren Phasenanteil zurückzuführen sein, sondern kann in einer leicht unterschiedlichen Orientierung begründet sein. Ohne elektrisches Feld verschwindet die Domänenstruktur.

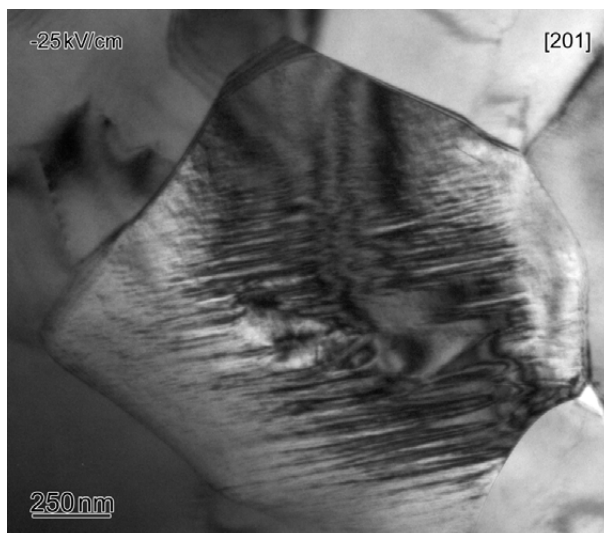
Somit konnte auch in 92–6–2 eine Domänenstruktur unter elektrischem Feld beobachtet werden, die sich in beiden Feldrichtungen ausbildet. Sie ist, wie bei 91–6–3, ohne Feld nicht stabil.



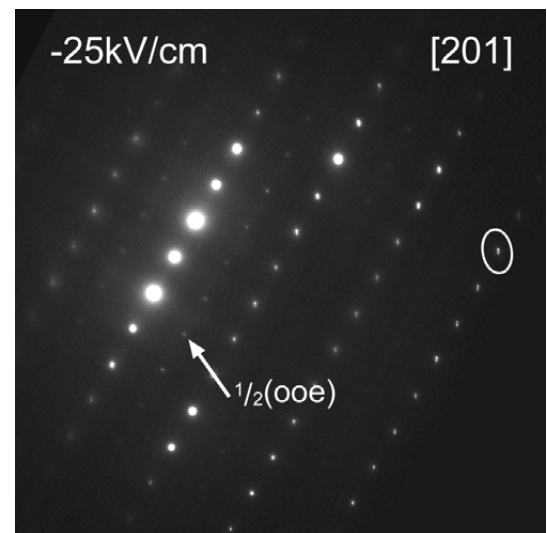
(a) Abbildung 25 kV/cm



(b) DP 25 kV/cm



(c) Abbildung -25 kV/cm



(d) DP -25 kV/cm

Abb. 4.70: E-Feld-Experiment an der Zusammensetzung 92–6–2 bei ± 25 kV/cm.

4.4.3 Diskussion feldabhängiger Untersuchungen

Wie erwartet zeigen die beiden Zusammensetzungen 91–6–3 und 92–6–2 vergleichbares Verhalten. Auf Basis von Hysteresemessungen wurden beide der Gruppe nicht-polarer Materialien mit ferroelektrischem Anteil (Gruppe II) zugeordnet^[117]. Nach den vorangegangenen Untersuchungen der Struktur wurden Gemeinsamkeiten der Zusammensetzungen gefunden. In beiden findet sich ein homogener bis körniger Kontrast. Dieser geht einher mit starken $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR und schwachen $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR, was einem hohen tetragonalen und einem geringen rhomboedrischen Phasenanteil zugeordnet wurde. Da die tetragonale Struktur eine sehr geringe Polarisierung aufweist und in unterschiedlichen Orientierungen in Nanometer großen Bereichen vorliegt, zeigt sich insgesamt ein nicht-polares Verhalten (siehe Abschnitt 4.1). Die Entwicklung der Mikrostruktur mit der Temperatur und der Vergleich zu dielektrischen Messungen zeigt Parallelen zu Relaxoren auf (siehe Abschnitt 4.3).

Im Ausgangszustand, ohne elektrisches Feld, wurden keine ausgedehnten Domänenstrukturen beobachtet. Die lokalen Domänenbereiche, die in 91–6–3 auftreten (siehe Abschnitt 4.1.4), werden im Folgenden nicht berücksichtigt. Ihre mögliche Änderung unter Einfluss des elektrischen Feldes konnte nicht untersucht werden.

Die Mikrostruktur beider Zusammensetzungen ändert sich signifikant bei Feldstärken oberhalb 15 kV/cm. Die beobachtete Domänenstruktur ist vergleichbar zu klassischen ferroelektrischen Domänen wie in PZT^[163]. Dies spricht eindeutig für eine ferroelektrische Phase in BNT–BT–KNN unter Feld. Aus den temperaturabhängigen Untersuchungen wurde für 92–6–2 eine Struktur abgeleitet, die ähnlich zu Relaxoren im nichtergodischen Zustand ist. Für diese ist bekannt, dass sie unter Feld von dieser glasartigen Phase in eine ferroelektrische Phase übergehen können^[63]. Die mikrostrukturelle Änderung wurde jedoch in der Literatur noch nicht beschrieben und hier an dem bleifreien System das erste Mal dokumentiert. Diese Änderung ist reversibel. 94–5–1 zeigt ohne Feld ebenfalls eine Domänenstruktur und wurde als ferroelektrische Zusammensetzung eingeordnet. Sie weist, wie auch die Domänenbereiche in anderen Zusammensetzungen, in erster Linie eine rhomboedrische Phase mit $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR auf. Daher ist naheliegend, dass die induzierte ferroelektrische Phase in diesem System ebenfalls diese Struktur besitzt.

Auf Grund des experimentellen Aufbaus sind die Kippwinkel limitiert und der zugängliche Probenbereich stark eingeschränkt (siehe Abschnitt 3.4). Außerdem treten beide Arten von Überstrukturreflexen nur in bestimmten Zonenachsen auf (siehe Abschnitt 4.1.3). In den durchgeführten Experimenten war es nur möglich Orientierungen mit einer Art Überstrukturreflexe aufzunehmen. Diese zeigen, dass unter Feld sowohl $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR als auch $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR vorliegen. Eine Aussage über die Entwicklung der Phasenanteile kann bisher nicht getroffen werden.

Anders als in BNT–BT, das einen Übergang nach tetragonal unter Feld zeigte^[115], konnten Hinterstein *et al.*^[123] eine induzierte rhomboedrische Phase in 92–6–2 bestimmen. Dies ist sichtbar an den auftretenden Überstrukturreflexen in der Neutronenbeugung. Die rein tetragonale Struktur von 92–6–2 geht bei 60 kV/cm in eine Koexistenz von tetragonaler (29 %) und rhomboedrischer (71 %) Struktur über. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich bei der induzierten Domänenstruktur im TEM um die rhomboedrische Phase handelt.

Nur diese weist eine signifikante spontane Polarisation auf und kann als ferroelektrisch angesehen werden ^[157]. Die tetragonale Zelle verzerrt unter Feld nicht und die ohnehin nahezu unpolare Struktur nimmt somit praktisch nicht an der Polung teil.

Relaxoren im nicht-ferroelektrischen Zustand weisen eine schmale Hysterese mit nahezu keiner remanenten Polarisation oder Dehnung auf. Ferroelektrische Materialien zeigen hingegen eine breite Polarisationshysterese, die im Idealfall nahezu rechteckig verläuft bzw. eine sogenannte „Schmetterlingshysterese“, mit einer ausgeprägten negativen Dehnung. Abbildung 4.71 zeigt die Polarisations- ($P(E)$) und Dehnungshysterese ($S(E)$) einer Probe der Zusammensetzung 91–6–3⁵. Für beide wurde die Feldstärke schrittweise um 5 kV/cm erhöht und jeweils eine komplette Schleife aufgenommen. Bis zu einer Feldstärke von 45 kV/cm zeigt sowohl $P(E)$ als auch $S(E)$ eine schmale Hysterese mit einem eher linearen Verlauf in der Polarisation (rote Kurven). Die remanente Polarisation und Dehnung sind gering. Dies spricht für ein nicht-polares Material, wie ein Relaxor, mit einem geringen Anteil ferroelektrischen Verhaltens. Bei höheren Feldstärken tritt erst ein steiler Anstieg in der Polarisation ein und sättigt dann oberhalb 50–55 kV/cm (schwarze Kurve). Geht die Feldstärke zurück, so bleibt die Polarisation hoch und verläuft flach. Es ergibt sich eine breite Hysterese. Erst nahe 0 kV/cm kommt es zu einem steilen Abfall und es stellt sich eine geringe remanente Polarisation ein. Einen ähnlichen Verlauf zeigt auch die Dehnung. Die Hysterese ist breit, fällt jedoch nahe 0 kV/cm steil zu einer geringen remanenten Dehnung ab und zeigt nahezu keine negative Dehnung in der Gegenrichtung. Der Verlauf zwischen 60 kV/cm und etwa 5 kV/cm weist einen Verlauf auf, der vergleichbar zu ferroelektrischen Materialien ist. Dies spricht somit für einen Übergang nicht-polar nach ferroelektrisch bei etwa 45 kV/cm und einen erneuten Übergang ferroelektrisch zu nicht-polar unterhalb 5 kV/cm.

Die Korrelation mit den Beobachtungen des TEM-Experiments zeigt folgende Übereinstimmungen: Erste Änderungen der Mikrostruktur bzw. erste Domänen wurden bei 15 kV/cm beobachtet. Ausgedehnte Domänenstrukturen traten oberhalb 18 kV/cm bzw. 25 kV/cm auf. Berücksichtigt man die Elektrodengeometrie und die damit verbundene Felderhöhung an den beobachteten Bereichen (siehe Abschnitt 3.4), so ergeben sich Feldstärken von 36–50 kV/cm. In diesem Bereich zeigt sich der steile Anstieg in den Hystereseschleifen. Somit kann der angenommene Übergang nicht-polar nach ferroelektrisch anhand der auftretenden Domänen unter Feld bestätigt werden. Auch der Übergang ferroelektrisch nach nicht-polar wurde beobachtet. Die Domänen bleiben bei abnehmender Feldstärke stabil und verschwinden erst vollständig nahe 0 kV/cm also im Bereich des steilen Abfalls in den Hystereseschleifen. Somit zeigt sich in der Mikrostruktur der reversible Übergang von nicht-polar nach ferroelektrisch, der in den Hystereseen angenommen wurde.

Auch die Polarisations- und Dehnungshysterese einer Probe der Zusammensetzung 92–6–2 zeigen ähnliche Charakteristika (Abb. 4.72)⁶. Hier wurden erst die Hystereseschleifen bei 60 kV/cm aufgenommen und anschließend die Feldstärke schrittweise reduziert.

⁵ Die Polarisationshysterese an 91–6–3 wurden zusammen mit Joshua Frederick aus der Gruppe von Prof. Xiaoli Tan an der Iowa State University, die Dehnungshysterese mit Julia Glaum aus der Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Rödel gemessen.

⁶ Die Messungen an 92–6–2 wurden von Robert Dittmer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Jürgen Rödel durchgeführt.

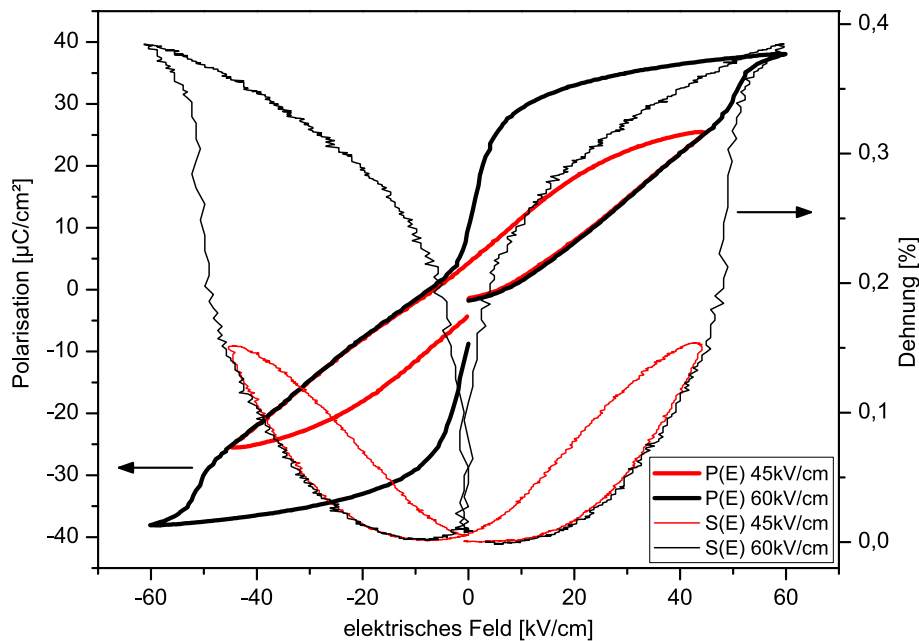


Abb. 4.71: Polarisations- (P(E)) und Dehnungshysteresis (S(E)) für 91–6–3. Rot zeigt die Hysteresen bis 45 kV/cm, schwarz die Hysteresen bis 60 kV/cm. Es wurde erst die Hysteresis zu geringeren Feldstärken gemessen.

Oberhalb 40 kV/cm kommt es auch hier zu einem steileren Anstieg der Polarisation und Dehnung. Dies stimmt mit dem Auftreten von Domänen überein, die bei einer nominellen Feldstärke von 25 kV/cm also bei bis zu 50 kV/cm beobachtet wurden. Dehnung und Polarisation fallen nahe 0 kV/cm steil ab, die Domänen verschwinden. Auch hier kommt es zu einem reversiblen Übergang. Die remanente Dehnung und Polarisation für diese Probe ist höher als für 91–6–3. Jedoch fallen bei geringen negativen Feldern sowohl Dehnung als auch Polarisation weiter steil ab und verlaufen dann wieder vergleichbar zu 91–6–3. Dies könnte bedeuten, dass ein gewisser Anteil ferroelektrischer Phase zwar bei 0 kV/cm immer noch stabil ist, jedoch geringe entgegengesetzte Felder den Anstoß zur reversiblen Umwandlung geben. Das Material liegt dann wieder in der nicht-polaren Phase vor und es kann bei höheren Feldstärken wieder zur induzierten Phasenumwandlung kommen.

Da diese beiden Zusammensetzungen mit die höchsten Dehnungen in dem System BNT–BT–KNN zeigen, kann angenommen werden, dass die reversible Phasenumwandlung der Grund für dieses Verhalten ist. Jo *et al.* ^[119] verglichen 93–6–1, als ferroelektrische Zusammensetzung, und 92–6–2, als nicht-polare Zusammensetzung, anhand ihrer Neukurve und unipolaren Dehnung. Bei der ersten maximalen Feldstärke zeigen beide ähnliche Dehnungen. Beide liegen also in einem ähnlichen ferroelektrischen Zustand vor. Zurück zu 0 kV/cm durchläuft 92–6–2 jedoch den reversiblen Phasenübergang in die nicht-polare Phase. Eine erneute Polung führt zur erneuten Phasenumwandlung und es wird nahezu die selbe Dehnung erreicht. 93–6–1 bleibt jedoch im ferroelektrischen Zustand und zeigt eine hohe remanente Dehnung. Eine erneute Polung führt daher zu einer wesentlich geringeren neuen Dehnung. Der reversible Phasenübergang unter Feld ist somit die Ursache für die beobachtete hohe unipolare Dehnung im System BNT–BT–KNN.

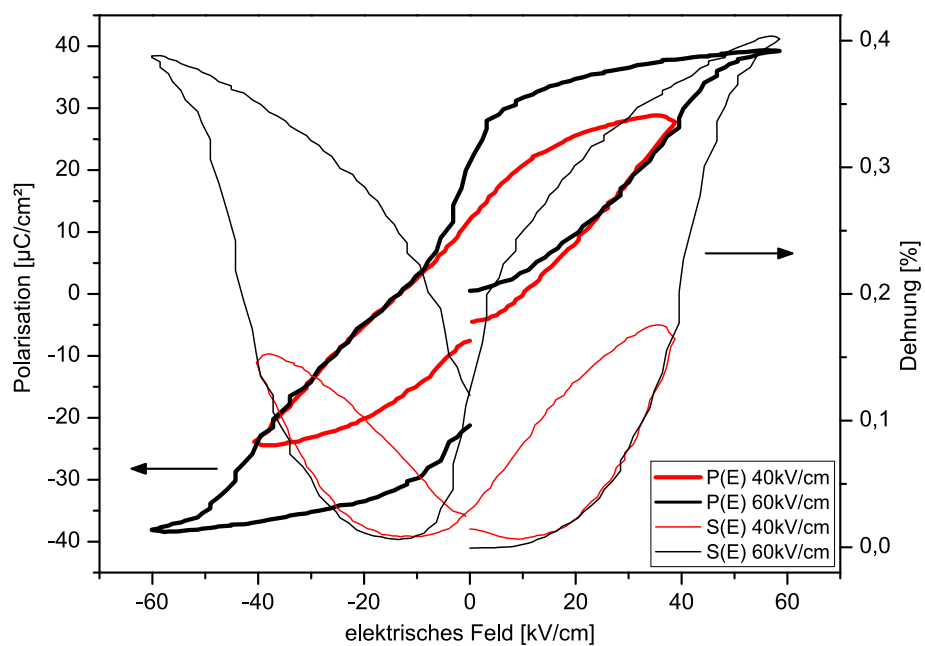


Abb. 4.72: Polarisations- (P(E)) und Dehnungshysteresis (S(E)) für 92–6–2. Rot zeigt die Hysteresen bis 40 kV/cm, schwarz die Hysteresen bis 60 kV/cm. Es wurde erst die Hysteresis zu hohen Feldstärken gemessen.



5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit wurden bleifreie $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -basierte Ferroelektrika untersucht, im speziellen $0,94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-0,06\text{BaTiO}_3$ und $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ mit $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$. Die strukturelle Charakterisierung dieser Materialien mittels TEM und die Korrelation mit makroskopischen Messungen wie Polarisations- und Dehnungshysteresen und der temperaturabhängigen Permittivität tragen dazu bei, die ferroelektrischen Eigenschaften dieser Materialklasse besser zu verstehen.

5.1 Kationenordnung in BNT–BT

Mit einer kombinierten DFT- und HRTEM-Untersuchung wurde die Frage einer möglichen Kationenordnung in $0,94\text{BNT}-0,06\text{BT}$ bearbeitet (Abschnitt 4.2). Die fünf aufgestellten Strukturmodelle wurden von einer vorgeschlagenen Kationenordnung aus Röntgenbeugungsexperimenten^[109] abgeleitet. Im unrelaxierten Zustand befinden sich die Atome auf den idealen Atompositionen der kubischen Perowskitstruktur. Dieser Zustand wurde in Bezug auf die Zellparameter und Atompositionen relaxiert. Die so erhaltenen Strukturen bildeten die Grundlage der HRTEM-Simulationen. Die über die Multislice-Methode simulierten Defokus-Dicken-Karten wurden miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass alle Modellstrukturen, sowohl in der Ausgangskonfiguration als auch relaxiert, anhand der Simulationen eindeutig unterschieden werden können.

Innerhalb der Defokus-Dicken-Karten ergeben sich auf Grund unterschiedlich besetzter Atomsäulen Hell-Dunkel-Kontraste. In der betrachteten $\langle 100 \rangle$ -Richtung sind dies Säulen aus A-Kationen, Säulen aus B-Kationen und Sauerstoffanionen und Säulen rein aus Sauerstoffanionen. Je nach Defokus und Dicke, sowie der Besetzung der A-Kationensäulen, erscheinen sie weiß, schwarz oder grau. Über einen Vergleich mit dem jeweiligen Strukturmodell kann der entsprechende Kontrast einer Atomsäule zugeordnet werden. Für die unrelaxierten Strukturen ist der Kontrast einer Atomsäule symmetrisch. Für die relaxierten Strukturen ist dieser je nach Stärke der Atomauslenkung senkrecht zur simulierten Richtung verzerrt. Auf Grund dieser Charakteristika können die verschiedenen Strukturen unterschieden werden.

Der Vergleich mit experimentellen HRTEM-Aufnahmen der Zusammensetzung $0,94\text{BNT}-0,06\text{BT}$ zeigte eine gute Übereinstimmung mit einem Strukturmodell (F1E123). Dies gilt sowohl für den unrelaxierten als auch den relaxierten Zustand. Die relaxierte Struktur weist die niedrigste Energie der berechneten Strukturmodelle auf. Die Einheitszelle dieser Struktur besitzt als einzige in Simulationsrichtung (hier $[001]$) die selbe Anzahl schwerer (Bi und/oder Ba) und leichter (Na) Kationen auf der A-Kationensäule. Außerdem ist

die Auslenkung der Kationen senkrecht zur Simulationsrichtung gering, was zu ähnlichen Kontrasten in den Defokus-Dicken-Karten führt.

Die Abfolge der A-Kationen lässt vermuten, dass diese keine Rolle spielt, sondern allein die Anzahl der jeweiligen Kationen auf der Atomsäule entscheidend ist. Dies ließ sich an einer Modell-Superzelle der Zusammensetzung $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ zeigen. Der Kontrast in der HRTEM-Simulation ist unabhängig von der Abfolge der Kationen, d. h. ob die Plätze abwechselnd besetzt sind oder nicht. Allein die Gesamtzahl der entsprechenden Kationen auf der Atomsäule beeinflusst den Kontrast.

Daher lässt sich aus den vorliegenden Ergebnissen schließen, dass in 0,94BNT-0,06BT keine langreichweitige Kationenordnung, sondern eine Anordnung, bei der sich auf den A-Kationensäulen die selbe Anzahl schwerer und leichter Kationen befindet, hier Bi/Ba und Na, am wahrscheinlichsten ist. Auch hier ist nicht die Abfolge der Kationensorte, sondern allein deren Anzahl von Bedeutung. Zusätzlich sind die Kationen nicht weit von der idealen Atomposition der kubischen Perowskitzelle ausgelenkt. Die Ergebnisse zu BNT lassen auch hier eine vergleichbare Kationenanordnung vermuten. Eine detaillierte Studie in verschiedenen Kristallorientierungen und die Korrelation mit möglichen Kationenordnungen, wie bei BNT-BT, könnte dies aufklären. Überträgt man die Ergebnisse auf das System BNT-BT-KNN, so ist eine langreichweitige Kationenordnung unwahrscheinlich, da hier insgesamt vier verschiedene A-Kationen und zwei verschiedene B-Kationen vorhanden sind. Dies bedeutet weiterhin, dass die beobachteten Überstrukturreflexe in den BNT-basierten Systemen nicht durch eine Kationenordnung, sondern tatsächlich durch eine Verkipfung der Sauerstoffoktaeder hervorgerufen werden. Nur eine langreichweitige Kationenordnung würde zu definierten Überstrukturreflexen führen. Eine lokale Kationenordnung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Diese würde in die diffuse Streuung eingehen, die in den Beugungsbildern beobachtet, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde.

In den experimentellen HRTEM-Aufnahmen zeigte sich ein inhomogener Kontrast über das Korn hinweg. Dieser lässt auf eine Mikrostruktur aus 5-20 nm großen, homogenen Bereichen schließen. Solch eine Nanostrukturierung wurde auch schon in BNT^[95], BNT-BT^[113] oder BNT-BT-KNN^[122] beobachtet. Der Kontrast innerhalb dieser homogenen Bereiche konnte mit keiner anderen Kationenordnung korreliert werden. Eine geringe Verkipfung $<1^\circ$ der vorher angenommenen Modellstruktur (F1E123) in Bezug auf die ideale [001]-Orientierung kann jedoch diese Kontrastvariationen reproduzieren. Hierbei liegen unterschiedliche Richtungen der Verkipfung vor.

Das Material ist also nanostrukturiert, mit Bereichen gleicher chemischer Zusammensetzung und Kationenordnung, jedoch geringer Fehlorientierung zueinander. Für die Realstruktur kann eine Kationenanordnung angenommen werden, die in alle drei $<100>$ -Richtungen identisch ist, also in allen drei Richtungen die selbe Anzahl schwerer und leichter Kationen besitzt. So ergibt sich eine Mikrostruktur aus nanometergroßen homogenen Bereichen, die zwar in äquivalenten $<100>$ -Richtungen orientiert sind, jedoch einen Winkel $<90^\circ$ oder $>90^\circ$ zueinander aufweisen. Solch eine Anordnung kann sich ausbilden, wenn die Struktur nicht-kubisch ist und somit eine geringe Fehlpassung der Zellen in den unterschiedlichen $<100>$ -Richtungen zueinander auftritt, wie bei 90° -Domänen für

tetragonale Strukturen. Es kann angenommen werden, dass die Verzerrung der Zelle gering ist. Eine Mikrostruktur, in der eine tetragonale Phase in äquivalenten Orientierungen vorliegt, wurde für BNT^[95] und auch BNT-BT-KNN^[122] vorgeschlagen.

Bei der Betrachtung der Kationenordnung wurde die Zellsymmetrie nicht berücksichtigt. Die unrelaxierten Strukturen besitzen ein kubisches Kristallsystem, die relaxierten Strukturen liegen in rechtwinkligen, jedoch nicht mehr kubischen Kristallsystemen vor. Diese Unterschiede sind jedoch in den HRTEM-Simulationen nicht zu sehen. Werden die auftretenden Strukturen von BNT^[91] als Grundlage genommen, so sind die Verzerrungen der rhomboedrischen und tetragonalen Struktur im Vergleich zur kubischen Struktur sehr gering. In durchgeführten HRTEM-Simulationen dieser beiden Strukturen konnten keine Unterschiede erkannt werden. Beide Defokus-Dicken-Karten sind nicht zu unterscheiden. Daher ist es möglich, dass in der Realstruktur unterschiedlich verzerrte Strukturen nebeneinander vorliegen. Die Kationenanordnung innerhalb dieser Strukturen sollte jedoch identisch sein.

Mit C_s -korrigierten Transmissionselektronenmikroskopen sind Auflösungen $<1 \text{ \AA}$ möglich. Ist die Aberration der Objektivlinse korrigiert, so ist das Mikroskop für HRTEM-Aufnahmen optimiert. Hier ist es möglich die Auslenkung einzelner Atome abzubilden. Somit könnte es möglich sein, die verzerrten Strukturen anhand ihrer Atomauslenkung in HRTEM-Aufnahmen zu unterscheiden.

Wird die Aberration des Kondensorlinsensystems korrigiert, so führt dies zu einem optimierten Elektronenstrahl für STEM-Anwendungen (scanning transmission electron microscopy – STEM). Es ist möglich einzelne Atomsäulen mit dem Elektronenstrahl abzurastern. Somit kann chemische Analytik mittels EELS (EELS – electron energy loss spectroscopy) und EDX an einzelnen Atomsäulen durchgeführt und so die Atomsorten identifiziert werden. Zusätzlich ist der Streuwinkel schwerer Atome größer als der leichter Atome. Mit einem HAADF-Detektor (high angle annular dark field – HAADF) können somit schwere von leichten Atomen unterschieden werden. Mit dieser Technik könnte es möglich sein die vorgeschlagene Kationenordnung zu bestätigen. Das Signal der A-Kationensäulen sollte dann an jeder Stelle nahezu gleich sein.

5.2 Strukturuntersuchungen an BNT–BT–KNN

Aus dem System $(1-x-y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ mit $0,05 \leq x \leq 0,07$ und $0,01 \leq y \leq 0,03$ wurden mehrere Zusammensetzungen sowohl im Ausgangszustand, als auch unter externem Einfluss wie Temperatur und elektrischem Feld charakterisiert.

Die Korngrößen der untersuchten Zusammensetzungen liegen im Bereich von $0,7\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ (Abschnitt 4.1.1). 92–6–2, 91–6–3 und 90–7–3, die der Gruppe der nicht-polaren Zusammensetzungen zugeordnet sind ^[117], liegen hierbei eher im oberen Korngrößenbereich, insbesondere 91–6–3 zeigt zusätzlich eine inhomogene Korngrößenverteilung. Die Korngrößen der Zusammensetzungen 94–5–1 und 91–7–2 liegen eher im unteren Bereich. Für diese beiden Gruppen lassen sich unterschiedliche Ätzmuster der Korngrenzen und innerhalb der Körner beobachten.

Sowohl in den SEM- als auch TEM-Untersuchungen wurden in manchen Zusammensetzungen stäbchenförmige Körner gefunden, die sich in ihrer Morphologie und den Beugungsbildern von den übrigen Körnern unterscheiden (Abschnitt 4.1.2). EDX-Untersuchungen dieser stäbchenförmigen Körner zeigten erhöhte Intensitäten der Ba- und Ti-Signale, jedoch fast keine Intensitäten der Bi- und Na-Signale. Die Strukturbestimmung anhand von Elektronenbeugungsbildern ließ auf eine primitive orthorhombische Zelle mit den Gitterparametern $a = 3,9\text{ }\text{\AA}$, $b = 6,5\text{ }\text{\AA}$, $c = 14,6\text{ }\text{\AA}$ schließen. Diese sind im Rahmen der experimentellen Genauigkeit in guter Übereinstimmung mit der Struktur der Phase BaTi_4O_9 ^[151]. Diese bildet nadelförmige Körner in der $Pmmn$ -Struktur mit den Gitterparametern $a = 3,79\text{ }\text{\AA}$, $b = 14,51\text{ }\text{\AA}$ und $c = 6,30\text{ }\text{\AA}$ aus ^[152,153]. Vergleichbare Körner wurden in anderen Oxidsystemen beobachtet ^[154,155]. Ihre Entstehung wird auf eine Degradation während des Sinterprozesses zurückgeführt, bei der Na^+ und Bi^{3+} abdampft. Dies wird auch bei BNT–BT–KNN angenommen. Diese Phase wurde jedoch weder in Röntgen- noch in Neutronenbeugungsexperimenten beobachtet, weshalb ihr Phasenanteil als gering angenommen wird.

Als Gemeinsamkeit aller Zusammensetzungen wurden zwei Arten von Überstrukturreflexen gefunden, $\frac{1}{2}\{000\}$ und $\frac{1}{2}\{00e\}$ (Abschnitt 4.1.3). Sie sind abhängig von der Orientierung in entsprechenden Beugungsbildern gemeinsam, einzeln oder gar nicht sichtbar. Diese Überstrukturreflexe werden auf eine Sauerstoffoktaederverkippung und die daraus resultierende Multiplizierung der primitiven Perowskitzelle in unterschiedliche Richtungen zurückgeführt. Es ist jedoch nicht möglich sie gemeinsam auf ein Kippsystem zurückzuführen. Ihre relative Intensität zueinander ist zusammensetzungsabhängig. Dies deutet auf zwei unabhängige Kippssysteme hin. Neutronenbeugungsuntersuchungen konnten dies bestätigen ^[157]. Bei den Kippssystemen handelt es sich für die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR um $a^-a^-a^-$ und für $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR um $a^0a^0c^+$. Es liegt also eine Koexistenz beider Phasen vor. Aus kombinierten Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen konnten die Raumgruppen zu $R3c$ und $P4bm$ bestimmt werden. Beide Strukturen sind schwach gegenüber dem kubischen Aristotyp verzerrt. Aus den Atompositionen ergibt sich für $R3c$ eine spontane Polarisierung. In $P4bm$ liegt eine antiparallele Auslenkung der Kationen vor, die nahezu keine spontane Polarisierung ergibt ^[157]. Beide Strukturen sind aus Untersuchungen an BNT bekannt ^[91].

Die Strukturparameter sind nahezu identisch. Die Koexistenz beider Phasen bei Zimmertemperatur wurde sowohl in BNT^[95] als auch BNT-BT^[113] mittels TEM beobachtet. Dies zeigt die enge Verwandtschaft der Systeme.

Der Vergleich der untersuchten Zusammensetzungen bei Zimmertemperatur zeigt zwei verschiedene Kontraste der Mikrostruktur (Abschnitt 4.1.4). Dies ist zum einen Domänenkontrast, wie er in klassischen Ferroelektrika wie PZT beobachtet wird. Zum anderen tritt ein körniger Kontrast auf, wie er in Relaxormaterialien wie PLZT oder PMN-PT vorliegt. Bereiche mit Domänenkontrast zeigen im Beugungsbild starke oder ausschließlich $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR, was auf einen hohen rhomboedrischen Phasenanteil schließen lässt. Bereiche, die körnigen Kontrast aufweisen, zeigen hingegen starke oder ausschließlich $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR. Hier liegt ein hoher tetragonaler Phasenanteil vor. Die Zusammensetzungen 94-5-1 und 92-6-2 sind hierbei die beiden Extrembeispiele. Der Domänenkontrast in 94-5-1 tritt über ausgedehnte Bereiche der Körner auf und zeigt oft lamellare Domänenkonfigurationen. Im Beugungsbild sind hier starke $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR zu beobachten. In 92-6-2 hingegen weisen die Körner meist nur den körnigen Kontrast auf. Hier liegen starke $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR und schwache $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR vor. Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigen diese Ergebnisse, wobei auf Grund des geringen Phasenanteils in 92-6-2 die rhomboedrischen Überstrukturreflexe nicht detektiert werden konnten (siehe auch Schmitt *et al.*^[121] und Dissertation Hinterstein^[157]).

In den anderen Zusammensetzungen wurden innerhalb der Körner lokale Bereiche mit Domänenkontrast beobachtet. Das restliche Matrix-Korn zeigte körnigen Kontrast. Beugungsbilder der entsprechenden Bereiche weisen die vorher beschriebenen Überstrukturreflexe auf. Die beiden Phasen sind somit lokal getrennt, es liegt eine Art „Core-Shell“-Struktur vor. In 91-6-3 konnten an Dunkelfeldabbildungen die Überstrukturreflexe den jeweiligen Bereichen zugeordnet werden^[122]. Hier zeigte sich, dass die $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR in erster Linie aus dem Domänenbereich stammen, die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR hingegen aus dem Matrix-Korn. Zusätzlich ließ sich die Struktur des körnigen Kontrasts verdeutlichen. Das Dunkelfeldbild zeigt Bereiche von wenigen Nanometern, die zum entsprechenden Reflex beitragen. Der körnige Kontrast repräsentiert somit eine nanostrukturierte Matrix, die in erster Linie eine tetragonale Struktur besitzt. Auf Grund einer Reflexverbreiterung der tetragonalen Überstrukturreflexe in bestimmten Orientierungen wird eine plättchenförmige Morphologie der Phase angenommen. Diese wurde auch von Dorcet und Trolliard^[95] für BNT vorgeschlagen. Auch in BNT-BT wurden solche Domänenbereiche gefunden^[113].

Die Zusammensetzungen können also anhand ihrer Mikrostruktur und der damit zusammenhängenden Phasenverhältnisse unterschieden werden. 94-5-1 besitzt eine Domänenstruktur und hauptsächlich eine rhomboedrische Struktur mit ferroelektrischen Domänen. Dies passt auch zum beobachteten ferroelektrischen Verhalten der Dehnung und Polarisierung dieser Zusammensetzung^[117]. Die Zusammensetzungen mit nicht-polarem Verhalten weisen hauptsächlich die nanostrukturierte Mikrostruktur und einen hohen tetragonalen Phasenanteil auf. In 91-6-3 treten wenige Domänenbereiche auf, 90-7-3 und 91-7-2 besitzen einen höheren Anteil. Diese geringen rhomboedrischen Phasenanteile sind für das ferroelektrische Verhalten verantwortlich, das auch in den nicht-polaren Zusammensetzungen in der Dehnung und Polarisierung beobachtet wird^[117]. Da auch Relaxoren ein ähnliches nicht-polares Verhalten und eine vergleichbare nanostrukturierte Mikrostruktur

zeigen, liegt der Schluss nahe, dass es sich auch bei diesen bleifreien Materialien um Relaxoren handelt.

Mit den temperaturabhängigen Untersuchungen kann das Relaxormodell untermauert werden (Abschnitt 4.3). In allen drei untersuchten Zusammensetzungen, 94–5–1, 92–6–2 und 90–7–3, konnte dieselbe Entwicklung der Überstrukturereflexe beobachtet werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR ab, die der $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR hingegen zu. Ab einer gewissen Temperatur sind nur noch $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR sichtbar. Auch diese nehmen mit steigender Temperatur ab. Die Überstrukturereflexe wurden als Indikatoren für das Vorhandensein der rhomboedrischen und tetragonalen Phase angenommen. Die Ergebnisse erlauben den Rückschluss einer temperaturabhängigen Phasenumwandlung von rhomboedrisch nach tetragonal und tetragonal zu kubisch. Für 94–5–1 konnte diese kubische Phase mittels CBED lokal bestätigt werden. Für beide Übergänge liegt ein breiter Koexistenzbereich vor. Die entsprechenden Temperaturen variieren für die einzelnen Zusammensetzungen. Neben der Kristallstruktur wurde auch die Entwicklung der Mikrostruktur verfolgt. Liegen Domänenbereiche vor, so beginnen diese, noch bevor die Intensität der $\frac{1}{2}\{000\}$ -ÜR abnimmt, zu verschwinden. Sie gehen in die nanostrukturierte Mikrostruktur über. Diese ist stabil über den Koexistenzbereich der beiden Phasen. Erst im Bereich der Übergangstemperatur zur rein tetragonalen Phase nimmt der körnige Kontrast ab. Er ist also nur sichtbar wenn auch $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR auftreten oder eine Koexistenz der rhomboedrischen und tetragonalen Phase vorliegt. Aus diesen Beobachtungen und dem Vergleich mit temperaturabhängigen Messungen der Permittivität wird folgendes Modell der Strukturentwicklung vorgeschlagen (Abb. 5.1):

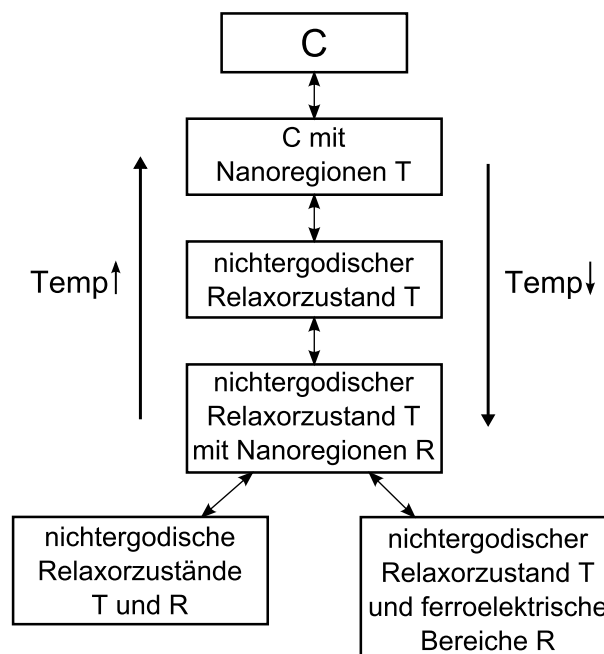


Abb. 5.1: Modell der temperaturabhängigen Strukturentwicklung im untersuchten System BNT–BT–KNN.

Ausgehend von der kubischen (C) Phase bilden sich tetragonale (T) Nanoregionen aus. Dies ist vergleichbar zu Relaxoren an der Burns-Temperatur T_d [52]. Diese wachsen und können über die $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR detektiert werden. Nimmt ihre Größe und ihr Volumenanteil weiter zu, so zeigt die Mikrostruktur den körnigen Kontrast. Dies geschieht noch oberhalb der Temperatur der maximalen Permittivität T_m . Unterhalb T_m friert die tetragonale Phase in einem Zustand, vergleichbar zum nichtergodischen Relaxorzustand, ein. Überlagert dazu bilden sich rhomboedrische (R) Nanoregionen, wahrscheinlich aus der tetragonalen Phase, aus. Auch diese wachsen und werden anhand der $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR detektiert. Abhängig vom Volumenanteil dieser rhomboedrischen Phase können sich dann zwei Mikrostrukturen ausbilden. Ist der Volumenanteil gering, so tritt ein zweiter Übergang in einen nichtergodischen Relaxorzustand ein. Dies ist der Fall für 92–6–2. Hier liegt dann bei Zimmertemperatur eine nanostrukturierte Mikrostruktur aus tetragonaler Phase und einem geringen Anteil nanostrukturierter rhomboedrischer Phase vor. Ist der Volumenanteil ausreichend hoch, so kommt es zu einem diffusen Relaxor–ferroelektrischen Phasenübergang. Es bilden sich lokal Domänenbereiche aus, wie in 91–6–3, 90–7–3 und 91–7–2 beobachtet. Ferroelektrische rhomboedrische Bereiche koexistieren in einer tetragonalen Relaxormatrix. Bei noch höheren Volumenanteilen können ausgedehnte Domänenbereiche wie in 94–5–1 ausgebildet werden. Das Material geht fast vollständig in eine ferroelektrische rhomboedrische Phase über. Durch eine Entfaltung der dielektrischen Kurven von dem verwandten System BNT–BT nach Jo *et al.* [162] werden diese beiden Relaxorübergänge der tetragonalen und rhomboedrischen Phase deutlich sichtbar und bestätigen somit das Modell. Auch der Phasenübergang tetragonal–rhomboedrisch kann mit einem lokalen Maximum korreliert werden.

Um die Strukturänderungen für ein größeres Probenvolumen zu bestimmen, würde sich die Neutronenbeugung anbieten. Hier sind die Überstrukturreflexe der Phasen detektierbar. Zudem kann die Temperatur an der Probe besser eingestellt werden. Diese Ergebnisse können das aufgestellte Phasendiagramm aus den TEM-Experimenten ergänzen. Durch die Verfeinerung der Atompositionen der Strukturmodelle anhand der Messdaten können zusätzlich Aussagen über eine mögliche Änderung der Beträge der Oktaederkippwinkel getroffen werden.

Auch das Verhalten der nicht-polaren Zusammensetzungen im elektrischem Feld spricht für das Relaxormodell. In 91–6–3 und 92–6–2 wurden Körner, die keinen Domänenkontrast zeigten, mittels *in situ* TEM unter elektrischem Feld untersucht. Es konnten $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR im Ausgangszustand gefunden werden. Dies spricht beides dafür, dass sie im nichtergodischen Relaxorzustand vorliegen. Durch das äußere elektrische Feld bildeten sich lamellare Domänen im Material aus, die unter Feld stabil sind. Diese induzierte ferroelektrische Phase konnte hier das erste Mal im TEM gezeigt werden. Der Übergang von einem Relaxorzustand in eine ferroelektrische Phase ist für andere kanonische Relaxoren bekannt [63] und bestätigt das Relaxormodell für dieses bleifreie System. Allerdings wurde dieser Übergang bisher als irreversibel beschrieben. In der induzierten Phase wurden sowohl $\frac{1}{2}\{00e\}$ -ÜR als auch $\frac{1}{2}\{00o\}$ -ÜR beobachtet. Dies zeigt die Koexistenz beider Phasen selbst unter Feld und einen möglichen Phasenübergang von tetragonal nach rhomboedrisch. Auch die Domänenstruktur, welche vergleichbar zu 94–5–1 ist, lässt auf eine rhomboedrische Phase schließen. Dieser Übergang konnte jedoch mit TEM bisher nicht verifiziert werden. Hinterstein *et al.* [123] zeigten diesen Übergang mit Neutronenbeugung

unter E-Feld an 92–6–2. Es kommt zu einer signifikanten Änderung der Phasenanteile von tetragonal nach rhomboedrisch.

Wird das elektrische Feld reduziert, so verschwinden die Domänen nahe 0 kV/cm. Der feldinduzierte Übergang ist reversibel. Dies lässt sich auch in den Polarisations- und Dehnungshysteresen dieser Zusammensetzungen sehen. Beide zeigen hohe induzierte Polarisation und Dehnung, die nahe 0 kV/cm stark abfallen und zu niedriger Remanenz führen. Da diese beiden Zusammensetzungen die höchsten unipolaren Dehnungen zeigen, wird angenommen, dass diese reversible Phasenumwandlung, vom Relaxorzustand in eine ferroelektrische Phase, verantwortlich für die ausgezeichneten piezoelektrischen Eigenschaften ist. Je weniger reversibel der Übergang, desto höher ist die Remanenz und geringer die unipolare Dehnung. Das Material zeigt ein stärker ferroelektrisches Verhalten. Zur Charakterisierung der Materialien muss also nicht nur die Ausgangsstruktur betrachtet werden, sondern auch die Struktur unter und nach Polung.

Um die strukturelle Umwandlung in den Elektronenbeugungsbildern verfolgen zu können, muss eine Zone gefunden werden, die beide Arten von Überstruktureflexen aufweist. Die Phasenumwandlung tetragonal nach rhomboedrisch sollte sich dann in einer Änderung der Intensitäten der entsprechenden Reflexe zeigen. Experimentelle Limitierungen des *in situ* TEM-Experiments machen dies zu einer Herausforderung.

Basierend auf diesen Untersuchungen stellt sich die Kombination aus nanostrukturierter Mikrostruktur mit einem hohen Anteil tetragonaler Phase und einer homogen im Korn verteilten rhomboedrischen Phase im Nanometerbereich als die optimale Struktur für hohe unipolare Dehnungen heraus. Diese Struktur liegt in der Zusammensetzung 92–6–2 vor. Ohne angelegtes elektrisches Feld liegt sie auf Grund des hohen Anteils der tetragonalen Phase in einem makroskopisch nicht-polaren Zustand vor. Mit angelegtem elektrischen Feld koppeln die verteilten rhomboedrischen, polaren Bereiche miteinander und es kommt zu einer Phasenumwandlung ins Rhomboedrische mit der Ausbildung ferroelektrischer Domänen. Ohne elektrisches Feld wird die Struktur durch die tetragonalen Bereiche zurück in den Ausgangszustand gezogen. Diese reversible Umwandlung führt zu der hohen unipolaren Dehnung unter Feld.

Temperaturabhängige Dehnungshysteresen einer Zusammensetzung, die bei Zimmertemperatur ferroelektrisches Verhalten zeigt, weist bei Temperaturen im Bereich des lokalen Maximums der dielektrischen Permittivität eine Dehnungshysterese vergleichbar zu 92–6–2 bei Zimmertemperatur auf^[118]. 94–5–1, als vergleichbare ferroelektrische Zusammensetzungen, zeigt nach den *in situ* temperaturabhängigen TEM-Untersuchungen bei diesen Temperaturen eine Mikrostruktur und Phasenanteile vergleichbar zu 92–6–2 bei Zimmertemperatur. Somit scheint diese Mikrostruktur und Phasenzusammensetzung direkt mit den Eigenschaften gekoppelt zu sein.

Liegt die rhomboedrische Phase jedoch nicht homogen verteilt, sondern in den Domänenbereichen lokalisiert vor, wie in 90–7–3 oder 91–7–2, so kommt es nicht zu einer weiteren Phasenumwandlung in die rhomboedrische Phase. Dies zeigte auch Hinterstein^[157] an 91–7–2 unter Feld, bei der es zu einer leichten Zunahme der tetragonalen Phase und einer stärkeren Verzerrung der Zelle kam. Die Polarisation innerhalb der Zelle nahm jedoch nur schwach zu. Die Dehnungshysterese dieser Zusammensetzungen kann einem nicht-polaren Verhalten mit geringem ferroelektrischen Anteil zugeordnet werden^[117]. Da in

der tetragonalen Matrix kaum rhomboedrische Phase verteilt ist, die unter Feld miteinander koppeln kann, kommt es nicht zu der Phasenumwandlung. Der ferroelektrische Anteil ist auf die rhomboedrischen Domänenbereiche zurück zu führen. Somit könnte folgendes Modell vorgeschlagen werden: Eine optimierte Struktur sollte eine Matrix aus gering verzerrter und nahezu nicht-polarer Phase aufweisen, in der eine ferroelektrische Phase, homogen im Nanometerbereich verteilt, vorliegt. Dies könnte unter Feld zu einer reversiblen Phasenumwandlung in die ferroelektrische Phase führen und somit eine hohe unipolare Dehnung zeigen.

Um die Entwicklung der Struktur bei einer ferroelektrischen Zusammensetzung wie 94–5–1 sowohl unter elektrischem Feld, als auch bei verschiedenen Temperaturen untersuchen zu können, wäre ein kombinierter *in situ* Aufbau nötig. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit 92–6–2 könnte weiteren Aufschluss über den Einfluss der Mikrostruktur auf die Eigenschaften geben. Solch eine Kombination aus Heizhalter und elektrischer Umgebung könnte sowohl für Röntgen-/Neutronenbeugungsexperimente, als auch in einem entsprechenden TEM-Halter realisiert werden. Limitierend wäre hierbei zum einen die Kontaktierung der Elektroden, die sich bei entsprechenden Temperaturen nicht lösen darf. Zum anderen nimmt die Leitfähigkeit in den Materialien mit steigender Temperatur zu, was zu einem vorzeitigen Versagen unter Feld führen kann. Bei gemäßigten Temperaturen, im Bereich 100–150 °C bei denen in 94–5–1 auch eine entsprechende Struktur vorliegen sollte, dürfte solch ein Experiment jedoch durchführbar sein.

Sowohl für die temperaturabhängigen Phasenübergänge, als auch für die feldinduzierten Änderungen der Struktur ist die lokale Änderung der Kristallstruktur von Interesse. Eine Möglichkeit lokal die Kristallstruktur zu bestimmen, ist die konvergente Elektronenbeugung. Hier könnte, bei geeigneter Orientierung, die Symmetrieänderung unter Temperatur oder elektrischem Feld beobachtet werden. So könnte die Frage geklärt werden, ob sich lokal die tetragonale Phase tatsächlich in die rhomboedrische Phase umwandelt, ob es eine kubische Phase gibt, die eine entsprechende Phasenumwandlung durchläuft, oder eine Übergangsphase zwischen tetragonal und rhomboedrisch auftritt. Allerdings ist es dafür nötig den identischen Probenbereich während des Experimentes zu beobachten. Besonders in den bleifreien Systemen ist dies auf Grund der Mikrostruktur und den kleinen Domänenbereichen eine besondere experimentelle Herausforderung. Die Limitierungen während der *in situ* E-Feld-Experimente erschweren dies zusätzlich.

Die Relaxorcharakteristik des Systems BNT–BT–KNN macht die Untersuchung dieser Materialien komplex. Auf Grund der nanostrukturierten Mikrostruktur und den z. T. geringen Volumenanteilen einzelner Phasen können Röntgen- und Neutronenbeugungsmethoden die Struktur nicht allein aufklären. Mittels Röntgenbeugung ist es möglich Änderungen in den Gitterparametern zu erkennen. Strukturunterschiede auf Grund von Oktaederverkip-pungen sind jedoch kaum zu detektieren. Hier liegt die Stärke der Neutronenbeugung. Sehr geringe Phasenanteile oder Phasen im Nanometerbereich sind jedoch auch hier schwer zugänglich. Daher werden lokale Methoden wie TEM benötigt. Die Kombination mehrerer Methoden auf unterschiedlichen Längenskalen verspricht den größten Erfolg, um solch komplexe Systeme zu charakterisieren. Andere oft verwendete Messungen, wie die temperaturabhängige Permittivität oder Polarisations- und Dehnungshysteresen, cha-

rakterisieren die Materialien unter externem Einfluss. Um diese Ergebnisse miteinander zu vergleichen und die makroskopischen Eigenschaften mit der Struktur zusammen zu bringen, sind *in situ* Techniken von großem Vorteil. Erst die Kombination all dieser Techniken kann zu einem schlüssigen Bild führen. Dann ist es möglich das bleifreie System mit bekannten bleihaltigen Relaxormaterialien zu vergleichen, um Gemeinsamkeiten oder Unterschiede im Polungsverhalten aufzuzeigen und so Rückschlüsse auf den Einfluss der verschiedenen Kationen zu erhalten.

Literaturverzeichnis

- [1] P. M. Woodward, „Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations“, *Acta Cryst.* **B53**, 32 (1997).
- [2] P. M. Woodward, „Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces“, *Acta Cryst.* **B53**, 44 (1997).
- [3] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie“, *Naturwissenschaften* **14**, 477, ISSN 0028-1042 (1926).
- [4] A. M. Glazer, „The classification of tilted octahedra in perovskites“, *Acta Cryst.* **B28**, 3384 (1972).
- [5] A. M. Glazer, „Simple ways of determining perovskite structures“, *Acta Cryst.* **A31**, 756 (1975).
- [6] C. J. Howard, H. T. Stokes, „Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites“, *Acta Cryst.* **B54**, 782 (1998).
- [7] C. J. Howard, H. T. Stokes, „Structures and phase transitions in perovskites – a group-theoretical approach“, *Acta Cryst.* **A61**, 93 (2005).
- [8] H. T. Stokes, E. H. Kisi, D. M. Hatch, C. J. Howard, „Group-theoretical analysis of octahedral tilting in ferroelectric perovskites“, *Acta Cryst.* **B58**, 934 (2002).
- [9] I. M. Reaney, E. L. Colla, N. Setter, „Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3984 (1994).
- [10] D. I. Woodward, I. M. Reaney, „Electron diffraction of tilted perovskites“, *Acta Cryst.* **B61**, 387 (2005).
- [11] K. Kishida, K. Goto, H. Inui, „Electron diffraction of ABX₃ perovskites with both layered ordering of A cations and tilting of BX₃ octahedra“, *Acta Cryst.* **B65**, 405 (2009).
- [12] J. Fousek, V. Janovec, „The orientation of domain walls in twinned ferroelectric crystals“, *J. Appl. Phys.* **40**, 135 (1969).
- [13] J. Sapriel, „Domain-wall orientations in ferroelastics“, *Phys. Rev. B* **12**, 5128 (1975).
- [14] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and applications of ferroelectrics and related materials* (Oxford University Press, 2001).
- [15] A. G. Khachatryan, S. M. Shapiro, S. Semenovskaya, „Adaptive phase formation in martensitic transformation“, *Phys. Rev. B* **43**, 10832 (1991).

-
- [16] V. A. Zhirnov, „A contribution to the theory of domain walls in ferroelectrics“, *Sov. Phys. JETP* **35**, 822 (1959).
- [17] W. J. Merz, „Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals“, *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954).
- [18] J. Padilla, W. Zhong, D. Vanderbilt, „First-principles investigation of 180° domain walls in BaTiO₃“, *Phys. Rev. B* **53**, 5969 (1996).
- [19] B. Meyer, D. Vanderbilt, „Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO₃“, *Phys. Rev. B* **65**, 104111 (2002).
- [20] S. Stemmer, S. K. Streiffer, F. Ernst, M. Rühle, „Atomistic structure of 90° domain walls in ferroelectric PbTiO₃ thin films“, *Phil. Mag.* **A71**, 713 (1995).
- [21] J. Ricote, R. W. Whatmore, D. J. Barber, „Studies of the ferroelectric domain configuration and polarization of rhombohedral PZT ceramics“, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 323 (2000).
- [22] R. Schierholz, *Konvergente Elektronenbeugung an PbZr_{1-x}Ti_xO₃-Keramiken*, Dissertation, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt (2009).
- [23] G. Arlt, P. Sasko, „Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics“, *J. Appl. Phys.* **51**, 4956 (1980).
- [24] M. Tanaka, G. Honjo, „Electron optical studies of barium titanate single crystal films“, *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, 954 (1964).
- [25] Y. H. Hu, H. M. Chan, Z. X. Wen, M. P. Harmer, „Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy study of ferroelectric domains in doped BaTiO₃“, *J. Am. Ceram. Soc.* **69**, 594 (1986).
- [26] G. Arlt, „Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics: stress relief“, *J. Mater. Sci.* **25**, 2655 (1990).
- [27] W. Cao, C. A. Randall, „Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials“, *J. Phys. Chem Solids* **57**, 1499 (1996).
- [28] L. A. Schmitt, K. A. Schönau, R. Theissmann, H. Fuess, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „Composition dependence of the domain configuration and size in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ ceramics“, *J. Appl. Phys.* **101**, 074107 (2007).
- [29] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Kapitel 7 (Academic Press New York, 1971).
- [30] W. Cao, L. E. Cross, „Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate - lead titanate solid solution“, *Phys. Rev. B* **47**, 4825 (1993).
- [31] S. K. Mishra, D. Pandey, A. P. Singh, „Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics“, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1707 (1996).

-
- [32] M. J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss, D. C. Lupascu, „Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics“, *Acta Mater.* **49**, 1301 (2001).
- [33] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, „A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution“, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2059 (1999).
- [34] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, G. Shirane, „Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ “, *Phys. Rev. B* **61**, 8687 (2000).
- [35] Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, D. Pandey, „Room temperature structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study“, *J. Appl. Phys.* **92**, 3266 (2002).
- [36] D. Pandey, A. K. Singh, S. Baik, „Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics“, *Acta Cryst.* **A64**, 192 (2008).
- [37] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. Gao, Z.-G. Ye, „Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ “, *Phys. Rev. B* **66**, 054104 (2002).
- [38] Z.-G. Ye, B. Noheda, M. Dong, D. Cox, G. Shirane, „Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ system“, *Phys. Rev. B* **64**, 184114 (2001).
- [39] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* (Vieweg+Teubner Verlag, 2007).
- [40] Y. M. Jin, Y. U. Wang, A. G. Khachaturyan, J. F. Li, D. Viehland, „Adaptive ferroelectric states in systems with low domain wall energy: tetragonal microdomains“, *J. Appl. Phys.* **94**, 3629 (2003).
- [41] Y. U. Wang, „Diffraction theory of nanotwin superlattices with low symmetry phase: Application to rhombohedral nanotwins and monoclinic M_A and M_B phases“, *Phys. Rev. B* **76**, 024108 (2007).
- [42] K. A. Schönau, L. A. Schmitt, M. Knapp, H. Fuess, R.-A. Eichel, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „Nanodomain structure of $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure“, *Phys. Rev. B* **75**, 184117 (2007).
- [43] M. Hinterstein, K. A. Schoenau, J. Kling, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „Influence of lanthanum doping on the morphotropic phase boundary of lead zirconate titanate“, *J. Appl. Phys.* **108**, 024110 (2010).
- [44] A. M. Glazer, P. A. Thomas, K. Z. Baba-Kishi, G. K. H. Pang, C. W. Tai, „Influence of short-range and long-range order on the evolution of the morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ “, *Phys. Rev. B* **70**, 184123 (2004).
- [45] I. Grinberg, V. R. Cooper, A. M. Rappe, „Oxide chemistry and local structure of $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ studied by density-functional theory supercell calculations“, *Phys. Rev. B* **69**, 144118 (2004).

-
- [46] U. J. Sutter, *Domäneneffekte in ferroelektrischen PZT-Keramiken*, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Universität Karlsruhe (2005).
- [47] A. M. Glazer, K. Roleder, J. Dec, „Structure and disorder in single-crystal lead zirconate, PbZrO_3 “, *Acta Cryst.* **B49**, 846 (1993).
- [48] G. Schmidt, „Diffuse ferroelectric phase transitions in cubically stabilized perovskites“, *Phase Transitions* **20**, 127 (1990).
- [49] T. Granzow, E. Suvaci, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „Deaging of heat-treated iron-doped lead zirconate titanate ceramics“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262908 (2006).
- [50] J. Wehr, *Temperaturabhängige Untersuchungen zum mikroskopischen und makroskopischen Dehnungsverhalten von akzeptor- und donatordotierten PZT-Keramiken*, Dissertation, Maschinenbau, Universität Karlsruhe (2003).
- [51] K. Boldyreva, *Wachstum und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von epitaktischen antiferroelektrischen/ferroelektrischen oxidischen Multilagen*, Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008).
- [52] G. Burns, F. H. Dacol, „Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ “, *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [53] G. Burns, F. H. Dacol, „Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior“, *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
- [54] L. E. Cross, „Relaxor ferroelectrics“, *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [55] G. A. Samara, „The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites“, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003).
- [56] I. K. Jeong, T. W. Darling, J. K. Lee, T. Proffen, R. H. Heffner, J. S. Park, K. S. Hong, W. Dmowski, T. Egami, „Direct observation of the formation of polar nanoregions in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using neutron pair distribution function analysis“, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147602 (2005).
- [57] G. Y. Xu, Z. Zhong, H. Hiraka, G. Shirane, „Three-dimensional mapping of diffuse scattering in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ “, *Phys. Rev. B* **70**, 174109 (2004).
- [58] O. Svitelskiy, J. Toulouse, G. Yong, Z. G. Ye, „Polarized Raman study of the phonon dynamics in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystal“, *Phys. Rev. B* **68**, 104107 (2003).
- [59] R. Blinc, A. Gregorovic, B. Zalar, R. Pirc, V. V. Laguta, M. D. Glinchuk, „ ^{207}Pb NMR study of the relaxor behavior in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ “, *Phys. Rev. B* **63**, 024104 (2001).
- [60] D. La-Orauttapong, J. Toulouse, J. L. Robertson, Z. G. Ye, „Diffuse neutron scattering study of a disordered complex perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ crystal“, *Phys. Rev. B* **64**, 212101 (2001).
- [61] E. Dul'kin, M. Roth, P. E. Janolin, B. Dkhil, „Acoustic emission study of phase transitions and polar nanoregions in relaxor-based systems: Application to the $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ family of single crystals“, *Phys. Rev. B* **73**, 012102 (2006).

-
- [62] B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, M. Roth, „Intermediate temperature scale T^* in lead-based relaxor systems“, *Phys. Rev. B* **80**, 064103 (2009).
- [63] A. A. Bokov, Z. G. Ye, „Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure“, *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [64] K. Hirota, S. Wakimoto, D. E. Cox, „Neutron and x-ray scattering studies of relaxors“, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 111006 (2006).
- [65] B. J. Maier, *Phase transitions in advanced relaxor-ferroelectric materials with a perovskite-type structure*, Dissertation, Geowissenschaften, Universität Hamburg (2010).
- [66] „EU-Directive 2002/95/EC: Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS)“, *Off. J. Eur. Union* **L37**, 19 (2003).
- [67] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, „Perspective on the development of lead-free piezoceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1153 (2009).
- [68] T. R. Shrout, S. J. Zhang, „Lead-free piezoelectric ceramics: Alternative for PZT?“, *J. Electroceram.* **19**, 111 (2007).
- [69] P. K. Panda, „Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials“, *J. Mater. Sci.* **44**, 5049 (2009).
- [70] J. Fousek, B. Brezina, „The movement of single 90° domain walls of BaTiO_3 in an alternating electric field“, *Czech. J. Phys. B* **10**, 511 (1960).
- [71] E. A. Little, „Dynamic behavior of domain walls in barium titanate“, *Phys. Rev.* **98**, 978 (1955).
- [72] Z. H. Zhang, X. Y. Qi, X. F. Duan, „Direct determination of the polarization direction of domains in BaTiO_3 single crystal“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 242905 (2006).
- [73] R. Schierholz, H. Fuess, K. Tsuda, Y. Ogata, M. Terauchi, R. Theissmann, „Crystal symmetry in single domains of $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$ “, *Phys. Rev. B* **78**, 024118 (2008).
- [74] D. Jenko, A. Bencan, B. Malic, J. Holc, M. Kosec, „Electron microscopy studies of potassium sodium niobate ceramics“, *Microsc. Microanal.* **11**, 572 (2005).
- [75] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, „Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?“, *J. Electroceram.* **19**, 251 (2007).
- [76] L. Wu, J. L. Zhang, C. L. Wang, J. C. Li, „Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ ceramics“, *J. Appl. Phys.* **103**, 084116 (2008).
- [77] M. Kosec, B. Malic, A. Bencan, T. Rojac, J. Tellier, „Alkaline niobate-based piezoceramics: crystal structure, synthesis, sintering and microstructure“, *Funct. Mater. Lett.* **3**, 15 (2010).

- [78] A. Bencan, E. Tchernychova, M. Godec, J. Fisher, M. Kosec, „Compositional and structural study of a $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ single crystal prepared by solid state crystal growth“, *Microsc. Microanal.* **15**, 435 (2009).
- [79] C.-W. Ahn, C.-S. Park, D. Viehland, S. Nahm, D.-H. Kang, K.-S. Bae, S. Priya, „Correlation between phase transitions and piezoelectric properties in lead-free $(\text{K},\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3\text{--BaTiO}_3$ ceramics“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 8880 (2008).
- [80] S. Zhang, R. Xia, H. Hao, H. Liu, T. R. Shrout, „Mitigation of thermal and fatigue behavior of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based lead free piezoceramics“, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 152904 (2008).
- [81] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, „Lead-free piezoceramics“, *Nature* **432**, 84 (2004).
- [82] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, N. N. Krainik, „New ferroelectrics of complex composition. IV“, *Sov. Phys.-Solid State* **2**, 2651 (1961).
- [83] G. A. Smolenskii, „On the occurrence of spontaneous polarization in crystals“, *Sov. Phys. tech. Phys.* **2**, 1652 (1957).
- [84] J. A. Zvirgzds, P. P. Kapostins, J. V. Zvirgzde, T. V. Kruzina, „X-ray study of phase-transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Ferroelectrics* **40**, 75 (1982).
- [85] M.-S. Zhang, J. F. Scott, „Raman spectroscopy of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Ferroelectrics Lett.* **6**, 147 (1986).
- [86] S. B. Vakhrushev, V. A. Isupov, B. E. Kvyatkovsky, N. M. Okuneva, I. P. Pronin, G. A. Smolensky, P. P. Syrnikov, „Phase-transitions and soft modes in sodium bismuth titanate“, *Ferroelectrics* **63**, 153 (1985).
- [87] K. Roleder, J. Suchanicz, A. Kania, „Time-dependence of electric permittivity in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ single-crystals“, *Ferroelectrics* **89**, 1 (1989).
- [88] J. Suchanicz, „The low-frequency dielectric relaxation $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics“, *Mater. Sci. Eng. B* **55**, 114 (1998).
- [89] J. Suchanicz, „Behaviour of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics in the ac electric field“, *Ferroelectrics* **209**, 561 (1998).
- [90] G. O. Jones, P. A. Thomas, „The tetragonal phase of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – a new variant of the perovskite structure“, *Acta Cryst.* **B56**, 426 (2000).
- [91] G. O. Jones, P. A. Thomas, „Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Acta Cryst.* **B58**, 168 (2002).
- [92] J. Kreisel, A. M. Glazer, G. Jones, P. A. Thomas, L. Abello, G. Lucazeau, „An X-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution“, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3267 (2000).

-
- [93] J. Kreisel, P. Bouvier, B. Dkhil, P. A. Thomas, A. M. Glazer, T. R. Welberry, B. Chaa-bane, M. Mezouar, „High-pressure X-ray scattering of oxides with a nanoscale local structure: Application to $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Phys. Rev. B* **68**, 014113 (2003).
- [94] P. A. Thomas, S. Trujillo, M. Boudard, S. Gorfman, J. Kreisel, „Diffuse X-ray scattering in the lead-free piezoelectric crystals $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ “, *Solid State Sci.* **12**, 311 (2010).
- [95] V. Dorcet, G. Trolliard, „A transmission electron microscopy study of the A-site disordered perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *Acta Mater.* **56**, 1753 (2008).
- [96] V. Dorcet, G. Trolliard, P. Boullay, „Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part I: First order rhombohedral to orthorhombic phase transition“, *Chem. Mater.* **20**, 5061 (2008).
- [97] G. Trolliard, V. Dorcet, „Reinvestigation of phase transitions in $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ by TEM. Part II: Second order orthorhombic to tetragonal phase transition“, *Chem. Mater.* **20**, 5074 (2008).
- [98] V. Dorcet, G. Trolliard, P. Boullay, „The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1758 , ISSN 0304-8853, selected papers from the Symposium F of the E-MRS Conference (2009).
- [99] S. Gorfman, P. A. Thomas, „Evidence of a non-rhombohedral average structure in the lead-free piezoelectric material $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ “, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1409 (2010).
- [100] T. Takenaka, K.-I. Maruyama, K. Sakata, „ $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 system for lead-free piezoelectric ceramics“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2236 (1991).
- [101] D. Damjanovic, N. Klein, J. Li, V. Porokhonsky, „What can be expected from lead-free piezoelectric materials?“, *Funct. Mater. Lett.* **3**, 5 (2010).
- [102] S.-T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, Y. Deng, „Temperature-dependent electrical properties of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.06BaTiO_3 ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3950 (2008).
- [103] B.-J. Chu, D.-R. Chen, G.-R. Li, Q.-R. Yin, „Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 ceramics“, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 2115 (2002).
- [104] C. Xu, D. Lin, K. W. Kwok, „Structure, electrical properties and depolarization temperature of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics“, *Solid State Sci.* **10**, 934 (2008).
- [105] J.-R. Gomah-Pettry, S. Said, P. Marchet, J.-P. Mercurio, „Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials“, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1165 (2004).
- [106] R. Ranjan, A. Dwiwedi, „Structure and dielectric properties of $(\text{Na}_{0.50}\text{Bi}_{0.50})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$: $0 \leq x \leq 0.10$ “, *Solid State Commun.* **135**, 394 (2005).

-
- [107] Y. Hiruma, Y. Watanabe, H. Nagata, T. Takenaka, „Phase transition temperatures of divalent and trivalent ions substituted $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ “, *Key Eng. Mater.* **350**, 93 (2007).
- [108] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, „Phase transition temperatures and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free piezoelectric ceramics“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 7409 (2006).
- [109] Y.-M. Chiang, G. W. Farrey, A. N. Soukhojak, „Lead-free high-strain single-crystal piezoelectrics in the alkaline-bismuth-titanate perovskite family“, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3683 (1998).
- [110] Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Lee, J. Zhou, H. Sun, Y. Li, „Structure, piezoelectric properties and ferroelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ system“, *J. Alloys Compd.* **381**, 221 (2004).
- [111] S. Trujillo, J. Kreisel, Q. Jiang, J. H. Smith, P. A. Thomas, P. Bouvier, F. Weiss, „The high-pressure behaviour of Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ investigated by Raman spectroscopy“, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6587 (2005).
- [112] A. N. Soukhojak, H. Wang, G. W. Farrey, Y.-M. Chiang, „Superlattice in single crystal barium-doped sodium bismuth titanate“, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 301 (2000).
- [113] C. Ma, X. Tan, „Phase diagram of unpoled lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ ceramics“, *Solid State Commun.* **150**, 1497 (2010).
- [114] C. Ma, X. Tan, E. Dul’kin, M. Roth, „Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ ceramics“, *J. Appl. Phys.* **108**, 104105 (2010).
- [115] J. E. Daniels, W. Jo, J. Rödel, J. L. Jones, „Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a $90\%(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $7\%\text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramic“, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 032904 (2009).
- [116] S.-T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, H. Ehrenberg, J. Rödel, „Giant strain in lead-free piezoceramics $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ system“, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112906 (2007).
- [117] S.-T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, T. Granzow, W. Jo, H.-J. Kleebe, J. Rödel, „Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. I. Structure and room temperature properties“, *J. Appl. Phys.* **103**, 034107 (2008).
- [118] S.-T. Zhang, A. B. Kouna, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, H. Ehrenberg, J. Rödel, „Lead-free piezoceramics with giant strain in the system $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 – $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. II. Temperature dependent properties“, *J. Appl. Phys.* **103**, 034108 (2008).
- [119] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, D. Damjanovic, „Origin of the large strain response in $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead-free piezoceramics“, *J. Appl. Phys.* **105**, 094102 (2009).

-
- [120] X. Tan, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, J. Kling, M. Marsilius, H.-J. Kleebe, J. Rödel, „Effect of uniaxial stress on ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics“, *J. Appl. Phys.* **106**, 044107 (2009).
- [121] L. A. Schmitt, M. Hinterstein, H.-J. Kleebe, H. Fuess, „Comparative study of two lead-free piezoceramics using diffraction techniques“, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 805 (2010).
- [122] L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, „Single grains hosting two space groups – a transmission electron microscopy study of a lead-free ferroelectric“, *Funct. Mater. Lett.* **3**, 55 (2010).
- [123] M. Hinterstein, M. Knapp, M. Hölzel, W. Jo, A. Cervellino, H. Ehrenberg, H. Fuess, „Field-induced phase transition in $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics“, *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 1314 (2010).
- [124] E. Snoeck, L. Normand, A. Thorel, C. Roucau, „Electron microscopy study of ferroelastic and ferroelectric domain wall motions induced by the in-situ application of an electric field in BaTiO_3 “, *Phase Transitions* **46**, 77 (1994).
- [125] A. Krishnan, M. E. Bisher, M. M. J. Treacy, „In-situ TEM study of domain propagation in ferroelectric barium titanate and its role in fatigue“, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **541**, 475 (1999).
- [126] X. Y. Qi, H. H. Liu, X. F. Duan, „In situ transmission electron microscopy study of electric-field-induced 90° domain switching in BaTiO_3 single crystals“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092908 (2006).
- [127] Z. H. Zhang, X. Y. Qi, X. F. Duan, „Two-step evolution mechanism of multi-domains in BaTiO_3 single crystal investigated by in situ transmission electron microscopy“, *Scr. Mater.* **58**, 441 (2008).
- [128] A. Krishnan, M. M. J. Treacy, M. E. Bisher, P. Chandra, P. B. Littlewood, „Displacement charge patterns and ferroelectric domain wall dynamics studied by in-situ TEM“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **596**, 161 (2000).
- [129] X. Tan, Z. Xu, J. K. Shang, „In-situ transmission electron microscopy observations of electric-field-induced domain switching and microcracking in ferroelectric ceramics“, *Mater. Sci. Eng. A* **314**, 157 (2001).
- [130] X. Tan, J. K. Shang, „In-situ transmission electron microscopy study of electric-field-induced grain-boundary cracking in lead zirconate titanate“, *Phil. Mag.* **A82**, 1463 (2002).
- [131] H. He, X. Tan, „In-situ transmission electron microscopy study of the electric field-induced transformation of incommensurate modulations in a Sn-modified lead zirconate titanate ceramic“, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3187 (2004).
- [132] X. Tan, J. K. Shang, „Field-induced domain interpenetration in tetragonal ferroelectric crystal“, *J. Appl. Phys.* **95**, 635 (2004).

-
- [133] X. Tan, J. K. Shang, „Intersection of a-domains in the c-domain matrix driven by electric field in tetragonal ferroelectric crystal“, *J. Appl. Phys.* **96**, 2805 (2004).
- [134] X. Tan, J. K. Shang, „Partial dislocations at domain intersections in a tetragonal ferroelectric crystal“, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1455 (2004).
- [135] A. Krishnan, M. M. J. Treacy, M. E. Bisher, P. Chandra, P. B. Littlewood, „Maxwellian charge on domain walls“, *AIP Confer. Proc.* **535**, 191 (2000).
- [136] X. Tan, H. He, J.-K. Shang, „In-situ transmission electron microscopy studies of electric-field-induced phenomena in ferroelectrics“, *J. Mater. Res.* **20**, 1641 (2005).
- [137] R. M. McMeeking, „Electrostrictive stresses near crack-like flaws“, *J. Appl. Math. Phys. (ZAMP)* **40**, 615 (1989).
- [138] Z. Suo, „Mechanics concepts for failure in ferroelectric ceramics“, in A. V. Srinivasan (Herausgeber), „Smart structures and materials“, (ASME New York, 1991).
- [139] G. Kresse, J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set“, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [140] G. Kresse, D. Joubert, „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method“, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [141] S. Hayn, Dissertation, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt (vsl. 2011).
- [142] J. Kling, S. Hayn, L. A. Schmitt, M. Gröting, H.-J. Kleebe, K. Albe, „A-site occupancy in the lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)_{0.94}-(\text{BaTiO}_3)_{0.06}$ piezoceramic: Combining first-principles study and TEM“, *J. Appl. Phys.* **107**, 114113 (2010).
- [143] M. V. Sidorov, *ctfExplorer – Contrast Transfer Function Explorer* (<http://www.maxsidorov.com/ctfexplorer>).
- [144] P. R. Buseck, J. M. Cowley, L. Eyring (Herausgeber), *High-resolution transmission electron microscopy and associated techniques* (Oxford University Press, 1988).
- [145] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy, III Imaging* (Plenum Press New York, 1996).
- [146] P. Stadelmann, *Jems* (CIME-EPFL, CH-1015 Lausanne, Switzerland, 2004).
- [147] P. A. Doyle, P. S. Turner, „Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors“, *Acta Cryst.* **A24**, 390 (1968).
- [148] S. L. dos Santos e Lucato, *Lince v2.31* (TU Darmstadt, FB Materialwissenschaften, FG Nichtmetallisch-Anorganische-Werkstoffe).
- [149] P. G. Lucuta, V. Teodorescu, „SEM, SAED and TEM investigations of domain structure in PZT ceramics at morphotropic phase boundary“, *Appl. Phys. A* **37**, 237 (1985).
- [150] G. Miehe, *PIEP – program for interpreting electron diffraction patterns (v7.12)* (TU Darmstadt, 2007).

-
- [151] D. E. Rase, R. Roy, „Phase equilibria in the system BaO-TiO₂“, *J. Am. Ceram. Soc.* **38**, 102 (1955).
- [152] F. W. Harrison, „The unit cell and space group of barium tetratitanate, BaO · 4TiO₂“, *Acta Cryst.* **9**, 198 (1956).
- [153] D. H. Templeton, C. H. Dauben, „Polarized octahedra in barium tetratitanate“, *J. Chem. Phys.* **32**, 1515 (1960).
- [154] W.-C. Lee, C.-Y. Huang, L.-K. Tsao, Y.-C. Wu, „Crystal structure, dielectric and ferroelectric properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-(Ba,Sr)TiO₃ lead-free piezoelectric ceramics“, *J. Alloys Compd.* **492**, 307 (2010).
- [155] W. Lu, X. Wang, J. Zhu, W. Lei, „Ferroelectric Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ additives on the microwave dielectric properties of Ba_{4.2}(Sm_{0.9},Bi_{0.1})_{9.2}Ti₁₈O₅₄ ceramics“, *Ferroelectrics* **387**, 1 (2010).
- [156] D. I. Woodward, J. Knudsen, I. M. Reaney, „Review of crystal and domain structures in the PbZr_xTi_{1-x}O₃ solid solution“, *Phys. Rev. B* **72**, 104110 (2005).
- [157] M. Hinterstein, *Mikrostrukturanalyse von Piezokeramiken mit Hilfe von Neutronen- und Synchrotronbeugung*, Dissertation, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt (2010).
- [158] G. O. Jones, J. Kreisel, P. A. Thomas, „A structural study of the (Na_{1-x}K_x)_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite series as a function of substitution (x) and temperature“, *Powder Diffr.* **17**, 301 (2002).
- [159] X. Dai, Y. Xu, D. Viehland, „The spontaneous relaxor to normal ferroelectric transformation in La-modified lead zirconate titanate“, *Phil. Mag.* **B70**, 33 (1994).
- [160] M. Gröting, Dissertation, Fachbereich Materialwissenschaft, TU Darmstadt (vsl. 2012).
- [161] G. Miehe, „private Kommunikation“, .
- [162] W. Jo, S. Schaab, E. Sapper, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, A. J. Bell, J. Rödel, „On the phase identity and its thermal evolution of lead-free (Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ - 6 mol% BaTiO₃“, *J. Appl. Phys.* **submitted** (2011).
- [163] L. A. Schmitt, R. Theissmann, J. Kling, H. Kungl, M. J. Hoffmann, H. Fuess, „In situ hot-stage transmission electron microscopy of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃“, *Phase Transitions* **81**, 323 (2008).
- [164] Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka, „Phase diagrams and electrical properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-based solid solutions“, *J. Appl. Phys.* **104**, 124106 (2008).



A Anhang

A.1 LabVIEW Programmierung

In diesem Abschnitt ist das selbstgeschriebene Programm zur Ansteuerung des Hochspannungsverstärkers beschrieben. Verwendet wurde LabVIEW™ 8.2 (NATIONAL INSTRUMENTS™). Das Frontpanel (Abb. A.1) ist unterteilt in die Ansteuerung (linke Seite) und einen Monitor-Bereich (rechte Seite). Zuerst wird die Ansteuerung erläutert, da diese in erster Linie benötigt wurde.

Nach dem Start des Programms läuft es in einem Timeout-Ereigniszustand, d. h. erst nach Betätigen des „Start“-Knopfes wird die eingestellte Spannung an den Hochspannungsverstärker geleitet. Vorher können alle benötigten Einstellungen vorgenommen werden. Das Programm fährt eine Stufenfunktion mit einstellbarer Schrittweite und Haltezeit (V/s). Des Weiteren wird eine Start- und Endspannung benötigt. Dies wird in die jeweils hell hinterlegten Felder eingegeben. Um den Verstärker beim Start überhaupt zu aktivieren, ist es nötig, den Knopf „ON/OFF“ zu betätigen, dieser ist dann grün hinterlegt. Das Blockdiagramm für diesen Zustand ist in Abb. A.2. Die Schleife für die Ansteuerung ist im oberen Teil zu sehen. Die eingegebenen Spannungen werden von der Steuerkarte in mV ausgegeben und im Verstärker entsprechend in V konvertiert.

Wird „Start“ betätigt, so geht der Ereigniszustand in den Zustand „Start“ über (Abb. A.3a). Die Spannung wird in den gewünschten Schritten bis zur Endspannung erhöht. Ist die Endspannung erreicht, so wird diese Spannung gehalten. Das Programm geht wieder in den Timeout-Ereigniszustand, in dem neue Werte eingegeben werden können. Diese werden wieder nach Bestätigung durch „Start“ übertragen. Über die Schaltfläche „Stop“ kann die Stufenfunktion unterbrochen werden (Abb. A.3b). Die momentane Spannung wird gehalten. Über ein Dialogfeld kann die Funktion fortgesetzt werden („Weiter“) oder gestoppt werden („Stop“). Dann wird der Timeout-Ereigniszustand aktiviert.

Über die Schaltfläche „Abbrechen“ kann das gesamte Programm beendet werden (Abb. A.4). Dies muss über ein Dialogfeld bestätigt werden. Beim Abbruch wird der Hochspannungsverstärker deaktiviert, so dass keine Spannung mehr ausgegeben wird. Die leuchtende „Reset“-Lampe gibt an, dass das Programm neu aufgerufen werden muss.

Im Monitor-Bereich werden die ausgegebene Spannung und der ausgegebene Strom des Hochspannungsverstärkers über dessen Monitor-Ausgänge ausgelesen (Abb. A.5). Dies geschieht parallel zur Ansteuerungsschleife (unterer Bereich des Blockdiagramms Abb. A.2). Mit dem eingegebenen Elektrodenabstand wird die Spannung in Feldstärke umgerechnet ($E = \frac{U}{d}$). Außerdem ist es möglich mit Hilfe eines Messkondensators (C_m), der in Reihe

zur Probe geschaltet ist, die Polarisation in der Probe zu messen, wenn $C_m \gg C_p$ ist (C_p ist die Kapazität der Probe):

$$P = \frac{U \cdot C_m}{A}$$

Da im verwendeten Aufbau die Fläche der Elektroden für die Kondensatorgeometrie unbekannt ist, wurde diese Funktion nicht verwendet.

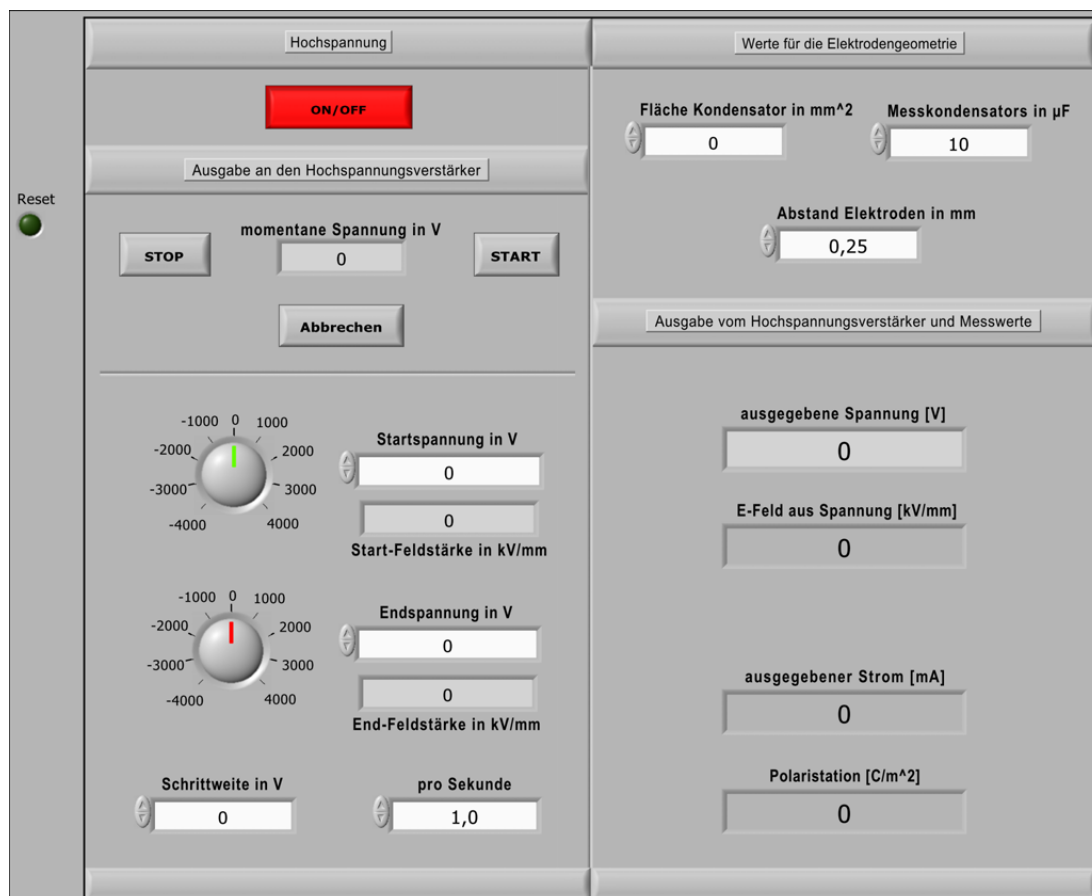


Abb. A.1: Frontpanel des LabVIEW-Programms zur Ansteuerung des Hochspannungsverstärkers

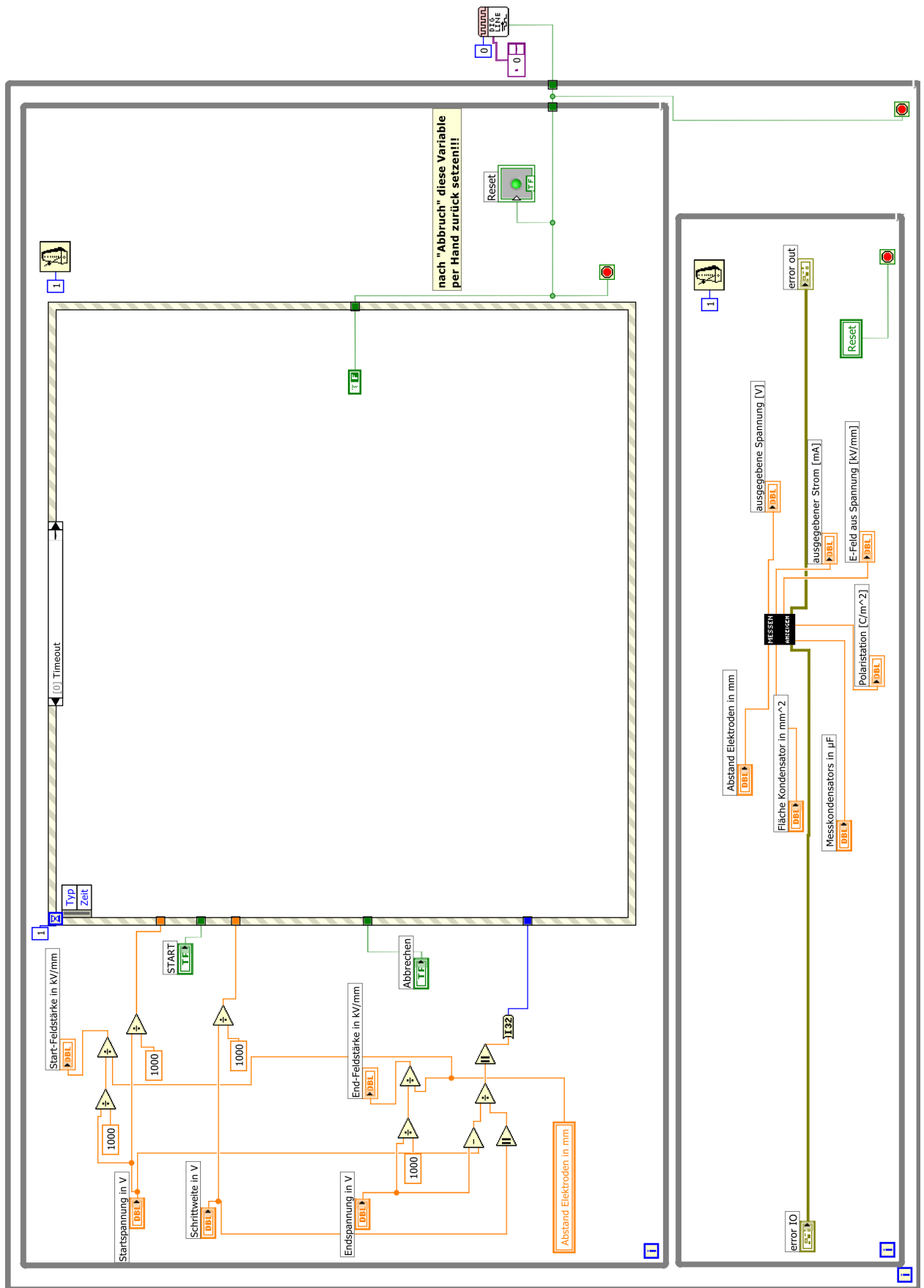
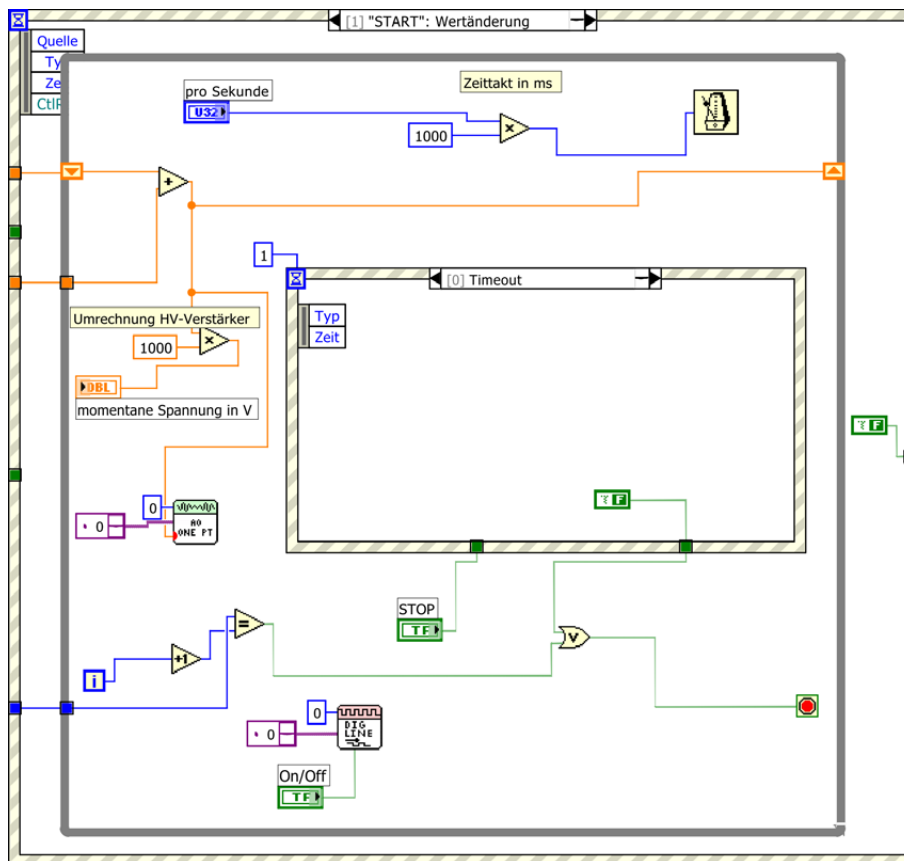
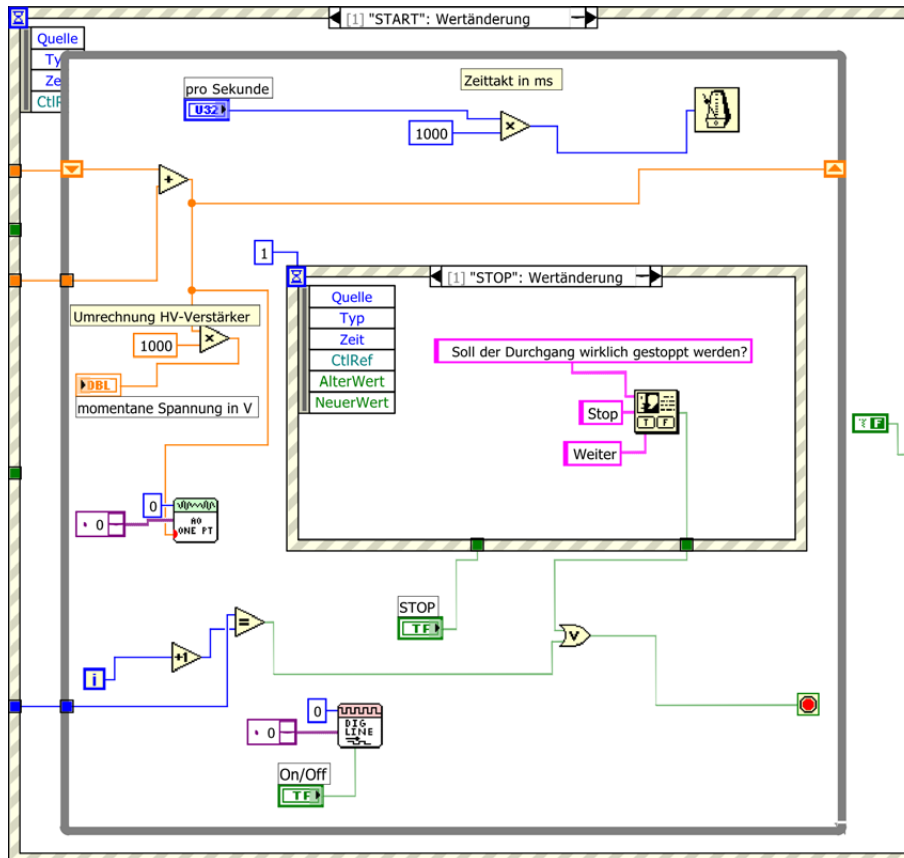


Abb. A.2: Blockdiagramm des LabVIEW-Programms vor „Start“



(a) Ereignisstruktur „Start“



(b) Ereignisstruktur „Stop“

Abb. A.3: Blockdiagramm der Ereignisstruktur im Zustand „Start“ (a) und „Stop“ (b)

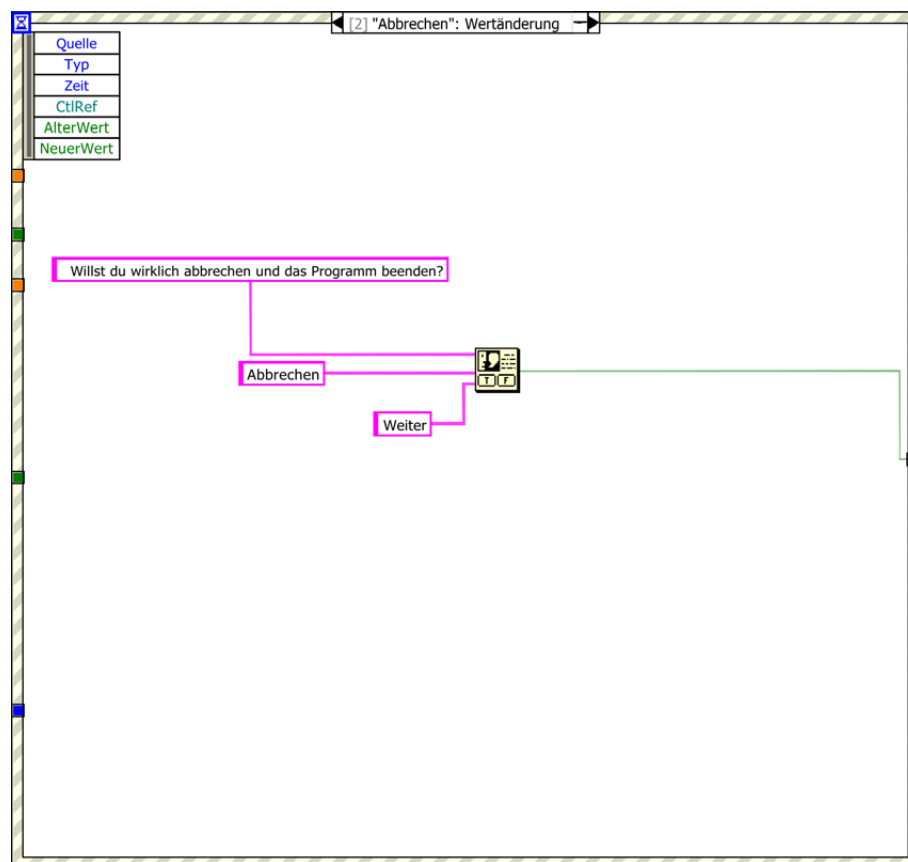


Abb. A.4: Blockdiagramm der Ereignisstruktur im Zustand „Abbrechen“

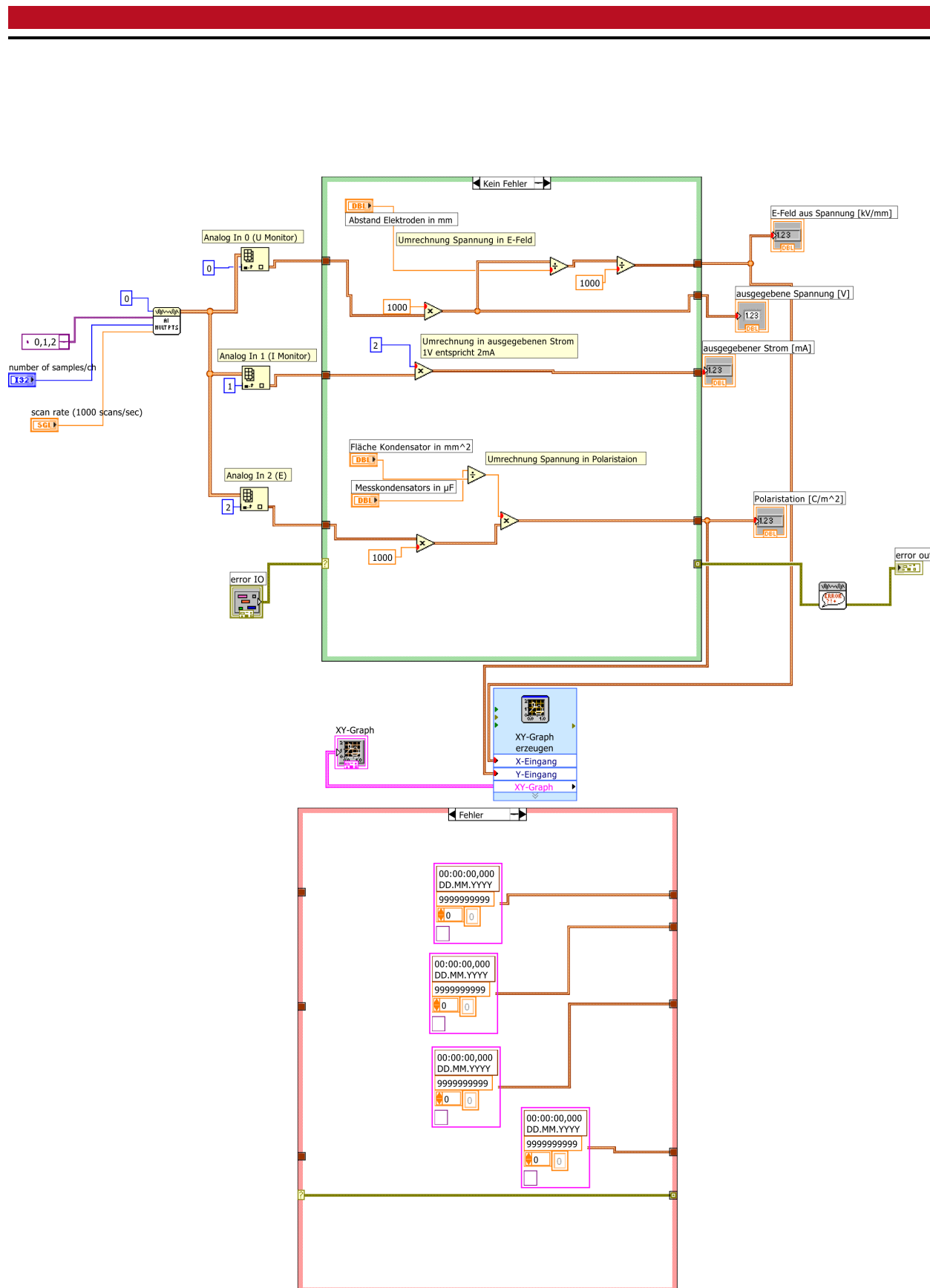


Abb. A.5: Blockdiagramm des Unterprogramms „Messung und Auslesen“

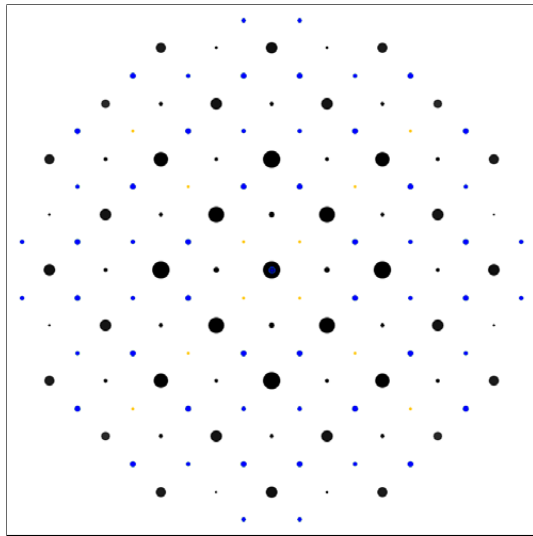
A.2 Simulierte Beugungsbilder

Die Beugungsbilder wurden mit dem Programm JEMS^[146] simuliert. Die Probendicke wurde nicht berücksichtigt, es soll nur die Position der Reflexe gezeigt werden. Basis der tetragonalen und rhomboedrischen Struktur sind die Zellparameter und Atompositionen von BNT^[91]. Diese repräsentieren die Strukturen in BNT-BT-KNN gut^[157], zumal nur die Positionen der Überstrukturreflexe von Interesse sind.

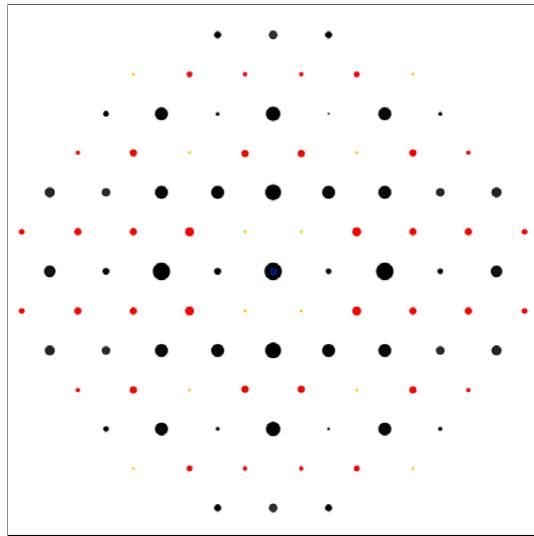
Die Indizierung der Elektronenbeugungsbilder basiert auf der primitiven Perowskitzelle. Beide BNT-Strukturen liegen jedoch nicht in dieser Aufstellung vor. Daher wurden sie mit Hilfe des Bilbao Crystallographic Servers (<http://www.cryst.ehu.es>) und dem dort zugänglichen Programm TRANSTRU in Zellen mit der Raumgruppe $P1$ transformiert. Folgende Transformationsmatrizes wurden aufgestellt:

$$R3c_{hex} \rightarrow P1_{pc} : \begin{pmatrix} 2/3 & 4/3 & 2/3 \\ -2/3 & 2/3 & 4/3 \\ 1/3 & -1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad P4bm \rightarrow P1_{pc} : \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

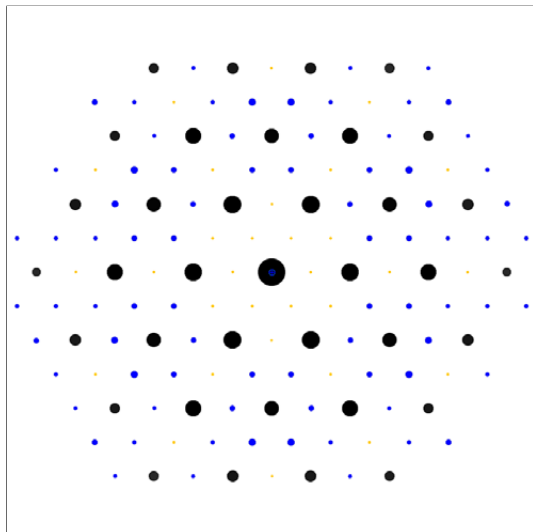
Für die rhomboedrische Struktur ergibt sich so direkt die Aufstellung einer $2 \times 2 \times 2$ Perowskitzelle. Für die tetragonale liegt eine $2 \times 2 \times 1$ Perowskitzelle vor. Diese wurde in c -Richtung verdoppelt. So lassen sich beliebige pseudokubische Orientierungen simulieren. Außerdem können zwei Zellvarianten gleichzeitig simuliert werden, das bedeutet, zwei äquivalente pseudokubische Orientierungen der tetragonalen Struktur, oder eine Orientierung der rhomboedrischen und tetragonalen Struktur. Überstrukturreflexe der tetragonalen Struktur sind blau markiert, die der rhomboedrischen rot, schwarz markierte Reflexe gehören zur einfachen Perowskitstruktur. Gelb sind Reflexe, die in der entsprechenden Orientierung kinematisch verboten sind, jedoch umwegangeregt werden können. In den Orientierungen $[111]$, $[113]$, $[133]$, $[144]$, $[155]$ und $[355]$ wurde die dritte Orientierung der tetragonalen Zelle nachträglich eingefügt.



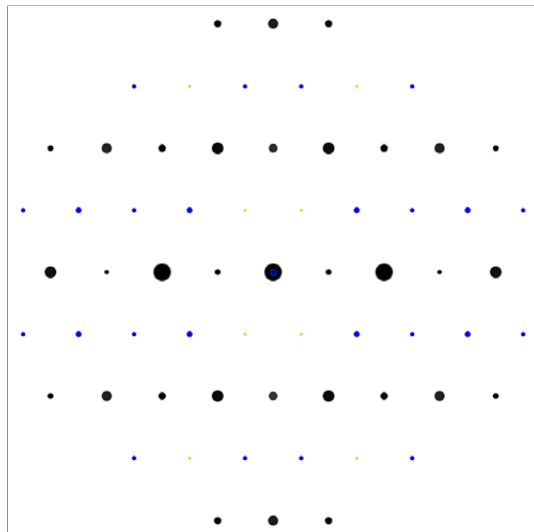
(a) [001] nur tetr. Struktur



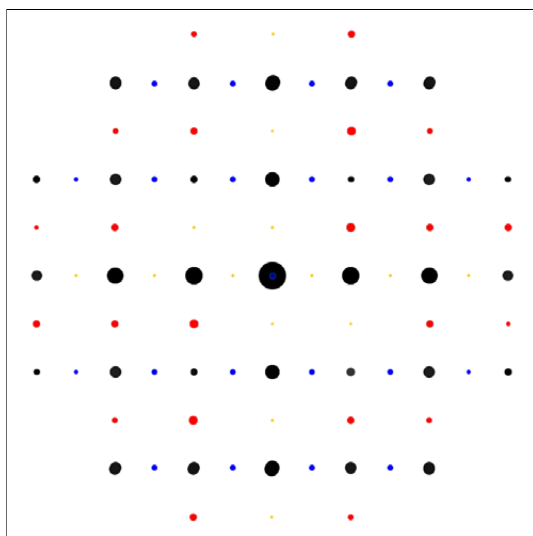
(b) [101] nur rhom. Struktur



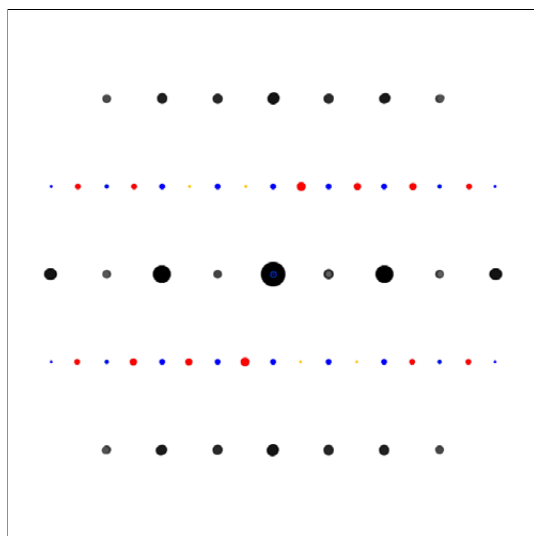
(c) [111], [1-11], [11-1] tetr. Strukturen



(d) [201] nur tetr. Struktur

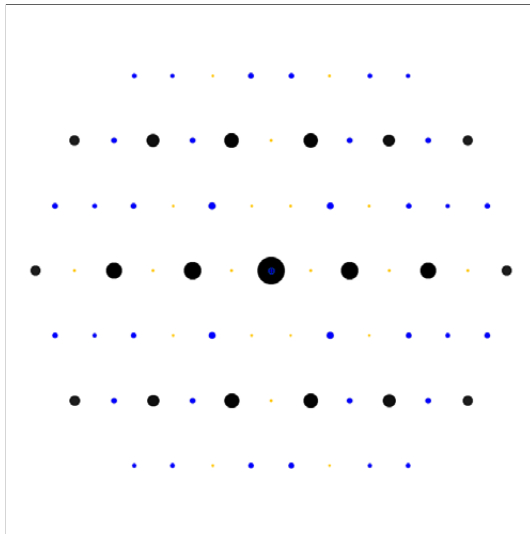


(e) [112] tetr. und rhom. Struktur

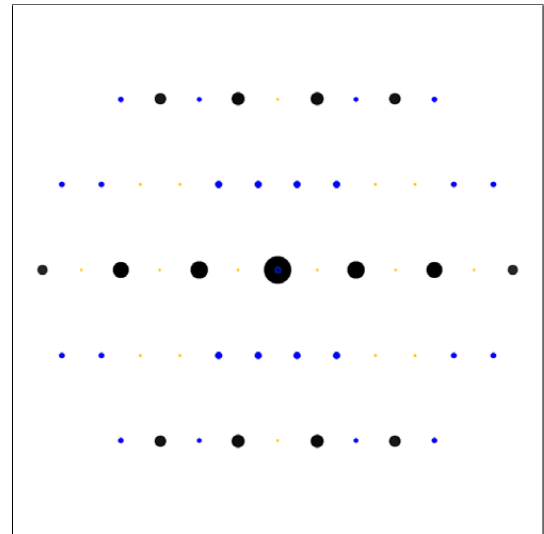


(f) [013] rhom., [310] tetr. Struktur

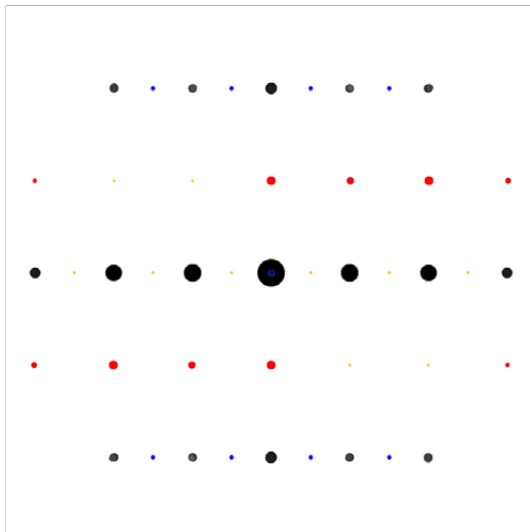
Abb. A.6: Simulierte Elektronenbeugungsbilder verschiedener Orientierungen (siehe Text)



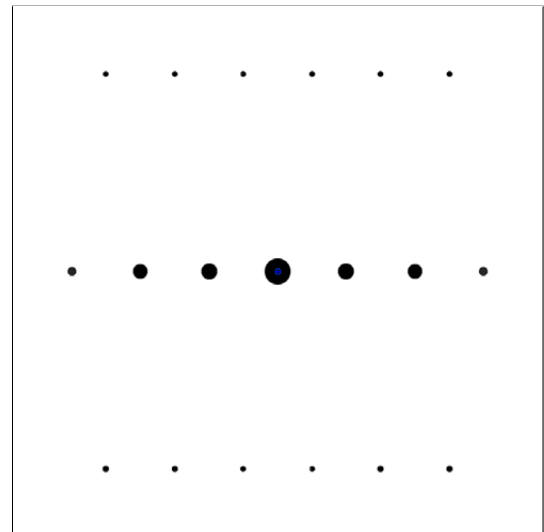
(a) [113], [131], [311] tetr. Strukturen



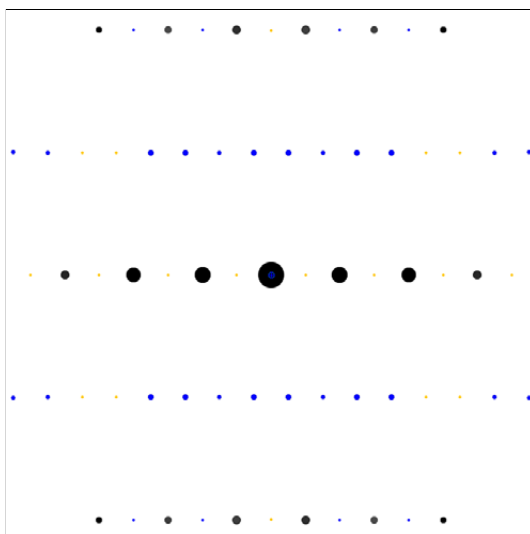
(b) [313], [133], [331] tetr. Strukturen



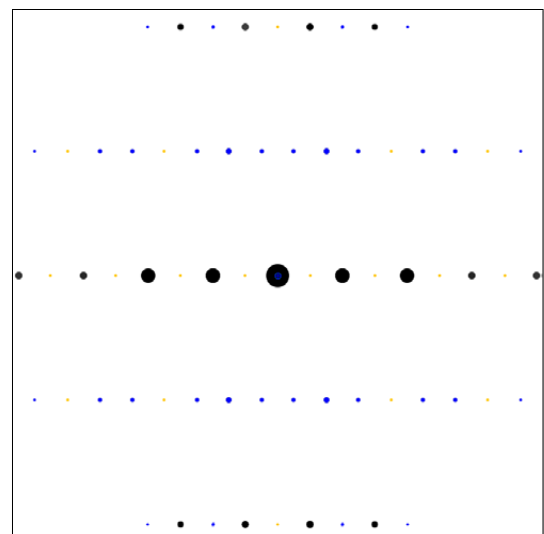
(c) [332] tetr. und rhom. Struktur



(d) [414] nur tetr. Struktur



(e) [515], [155], [551] tetr. Strukturen



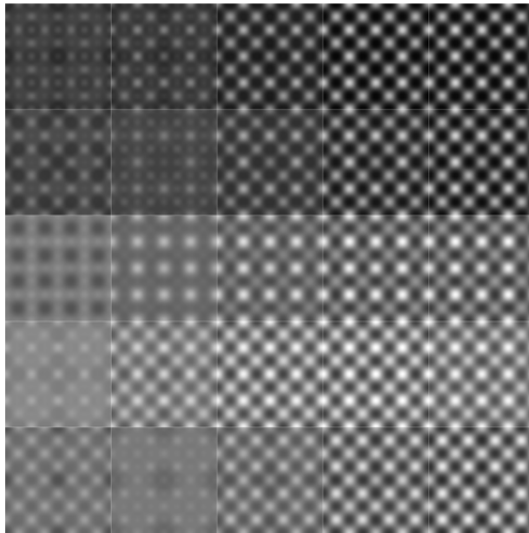
(f) [355], [535], [553] tetr. Strukturen

Abb. A.7: Simulierte Elektronenbeugungsbilder verschiedener Orientierungen (siehe Text)

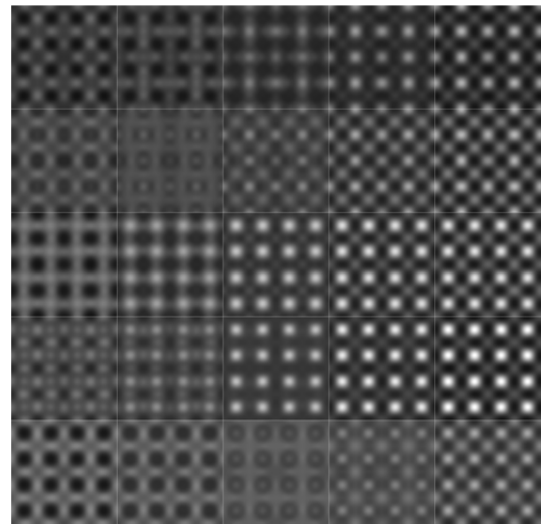
A.3 HRTEM-Simulationen

In Abb. A.8 und A.8 sind Defokus-Dicken-Karten der fünf Strukturen, sowohl unrelaxiert als auch relaxiert, von Defokus 60–80 nm und einer Dicke von 4–12 Superzellen (6,2–18,5 nm) dargestellt. Die Schrittweite beträgt 5 nm im Defokus und zwei Superzellen in der Dicke. Die Simulationsrichtung ist entlang der langen Achse der Superzelle.

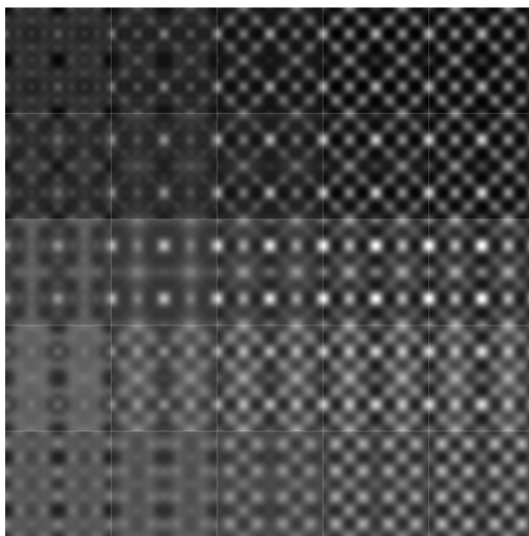
In Abb. A.9 bis A.12 sind die Defokus-Dicken-Karten der Strukturen in den äquivalenten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, die in Abschnitt 4.2.1 nicht gezeigt wurden, dargestellt. Der Defokus ist jeweils 75 nm und 80 nm, die Dicke sechs und acht Superzellen.



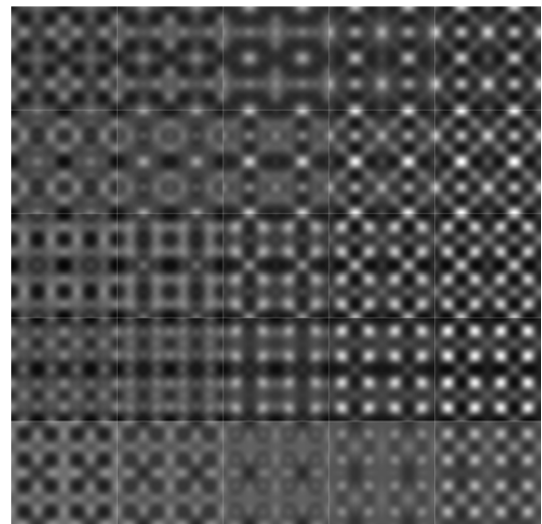
(a) F1E123 unrelaxiert



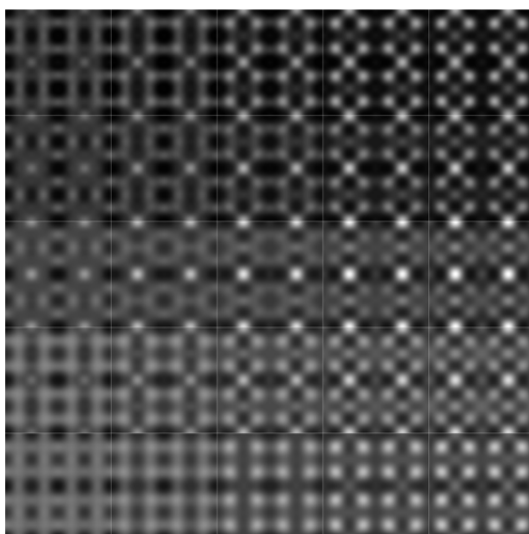
(b) F1E123 relaxiert



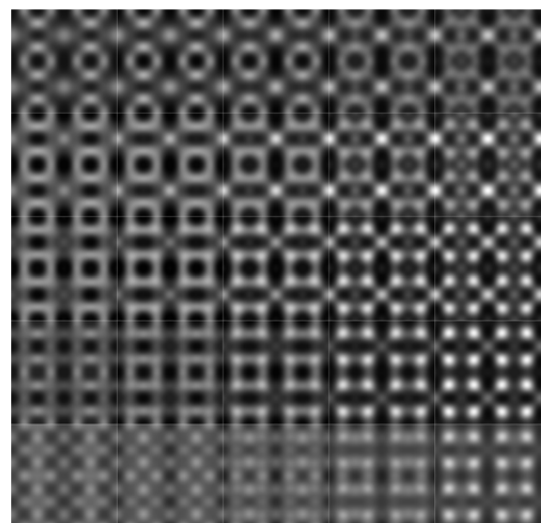
(c) F3E135 unrelaxiert



(d) F3E135 relaxiert

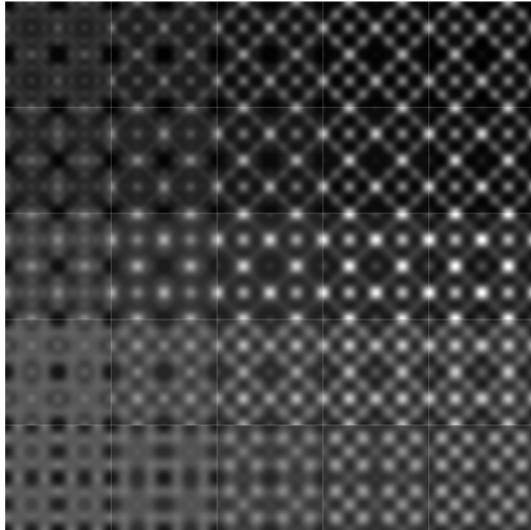


(e) F5E156 unrelaxiert

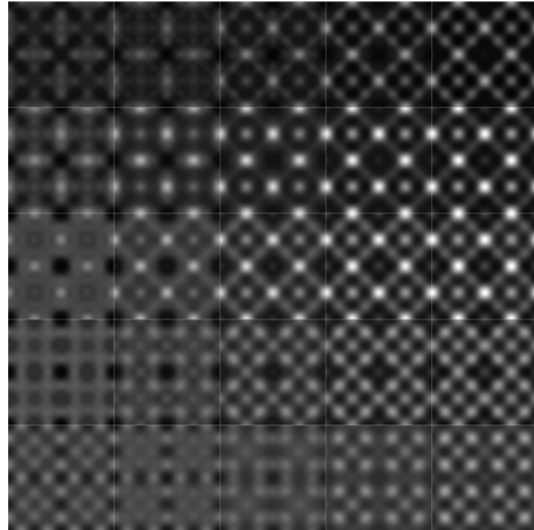


(f) F5E156 relaxiert

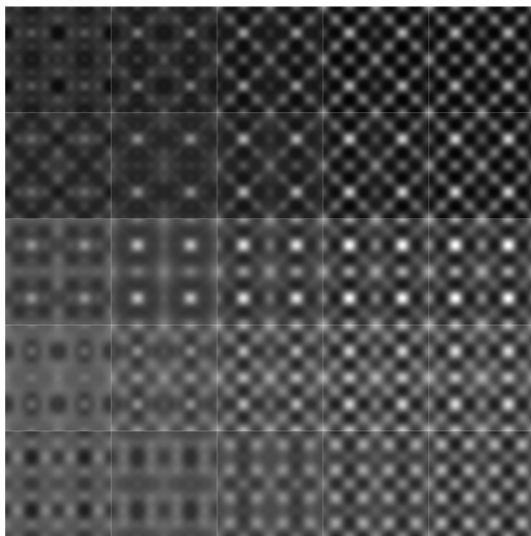
Abb. A.8: (fortgesetzt)



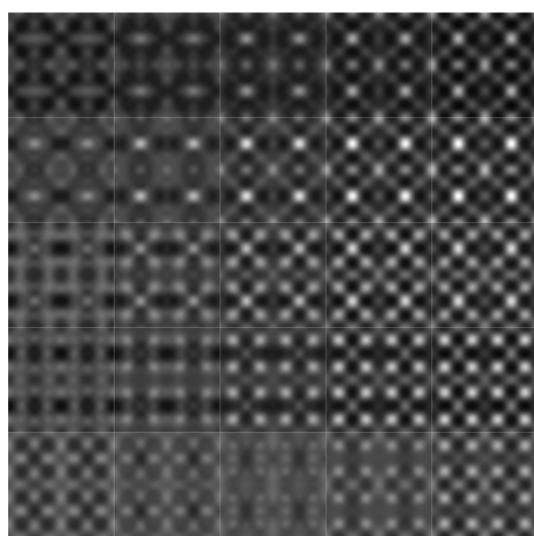
(g) statNa1 unrelaxiert



(h) statNa1 relaxiert

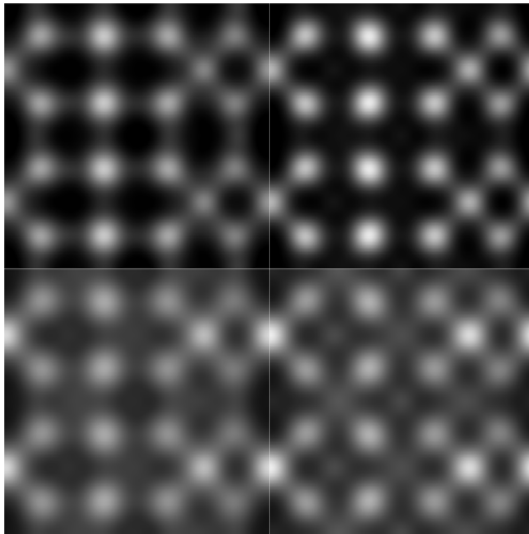


(i) statNa2 unrelaxiert

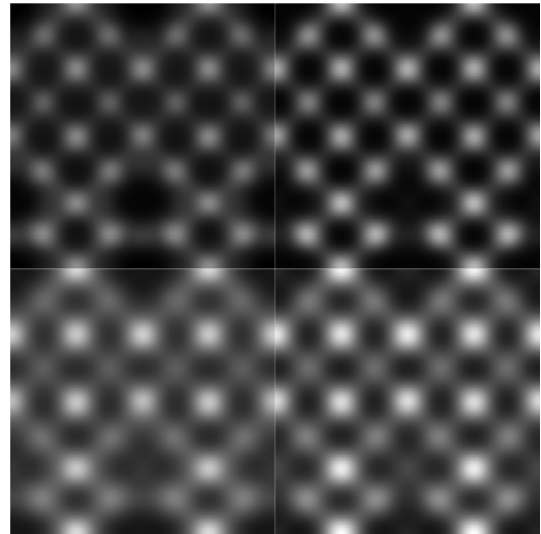


(j) statNa2 relaxiert

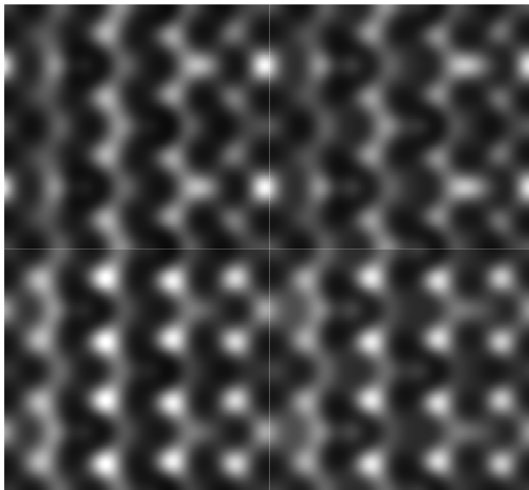
Abb. A.8: Defokus-Dicken-Karten der fünf Strukturen mit Defokus 60–80 nm und Dicke 4–12 Superzellen



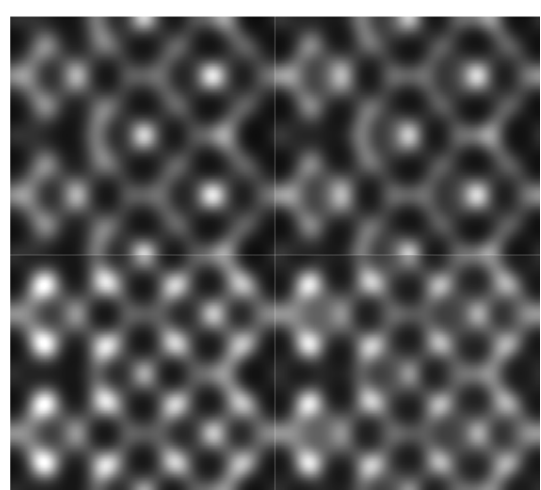
(a) F1E123 unrelaxiert [100]



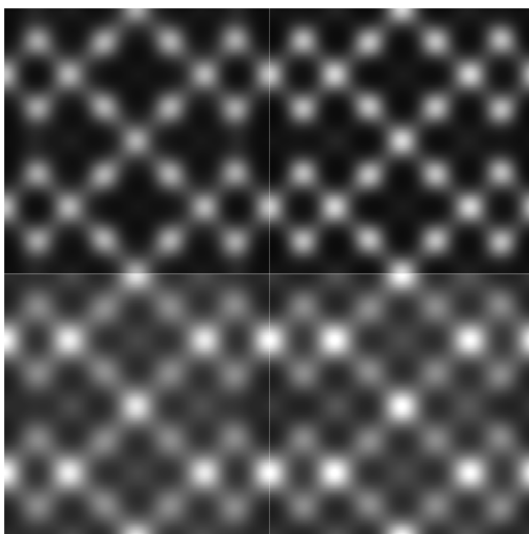
(b) F1E123 unrelaxiert [010]



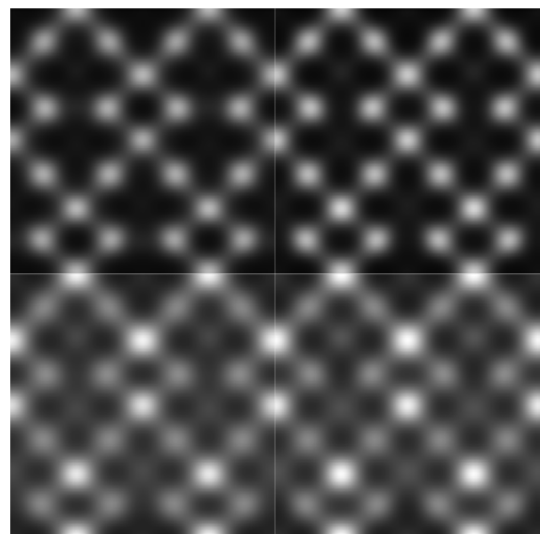
(c) F1E123 relaxiert [100]



(d) F1E123 relaxiert [010]

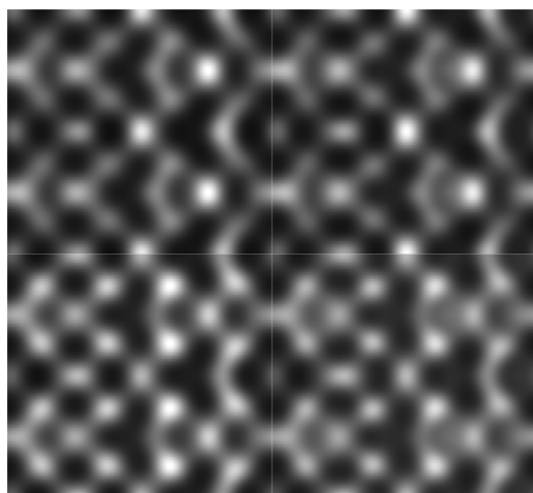


(e) F3E135 unrelaxiert [100]

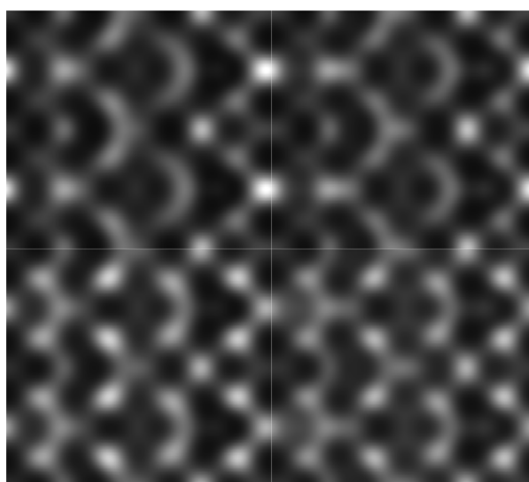


(f) F3E135 unrelaxiert [010]

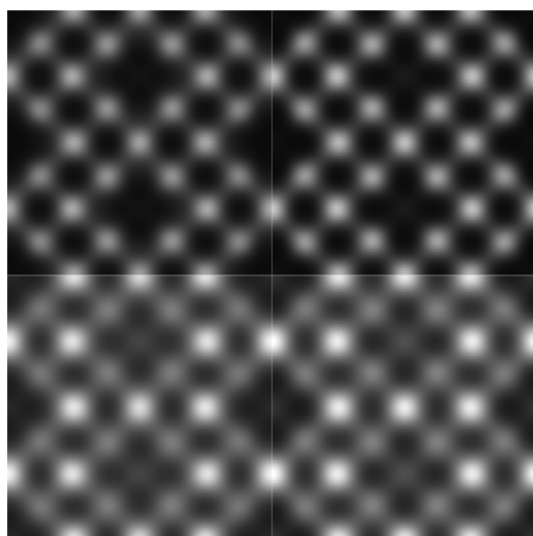
Abb. A.9: HRTEM-Simulationen in anderen Orientierungen



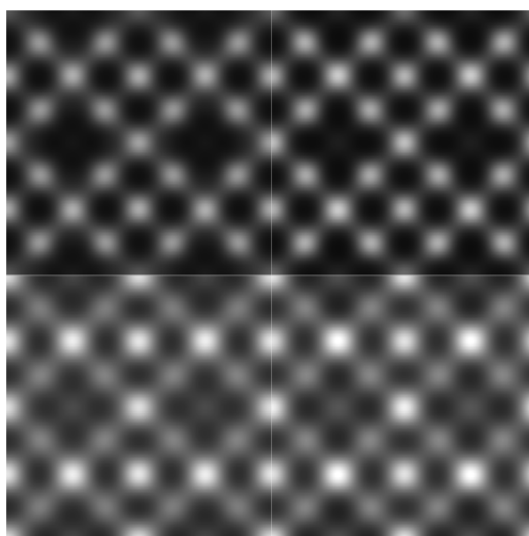
(a) F3E135 relaxiert [100]



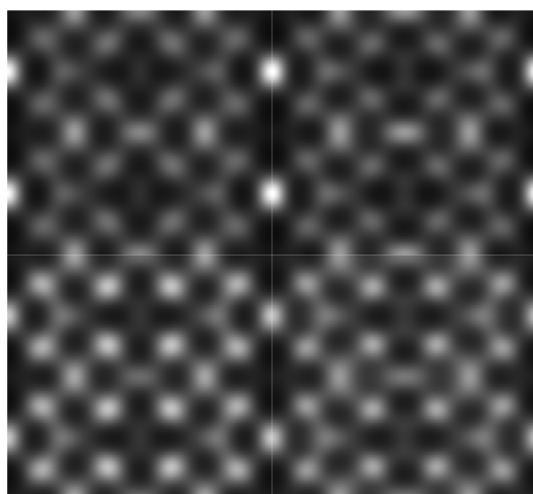
(b) F3E135 relaxiert [010]



(c) F5E156 unrelaxiert [100]



(d) F5E156 unrelaxiert [010]

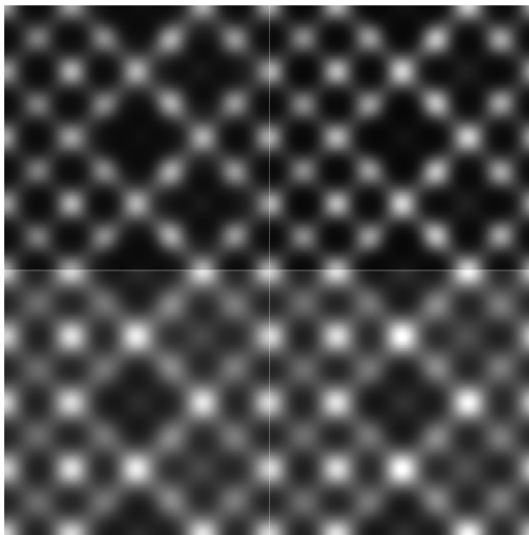


(e) F5E156 relaxiert [100]

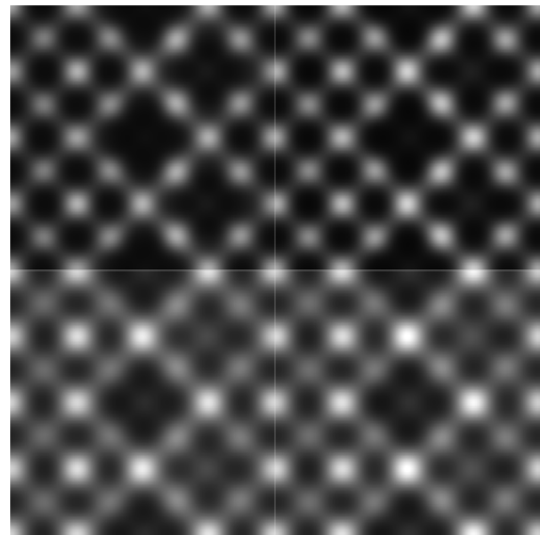


(f) F5E156 relaxiert [010]

Abb. A.10: HRTEM-Simulationen in anderen Orientierungen



(a) stat1 unrelaxiert [010]



(b) stat1 unrelaxiert [001]

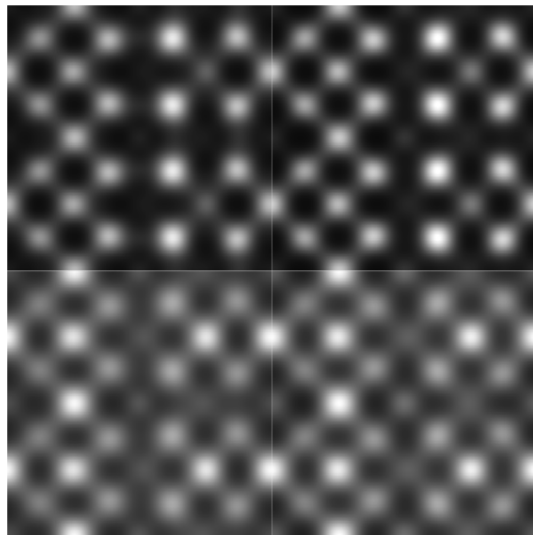


(c) stat1 relaxiert [010]

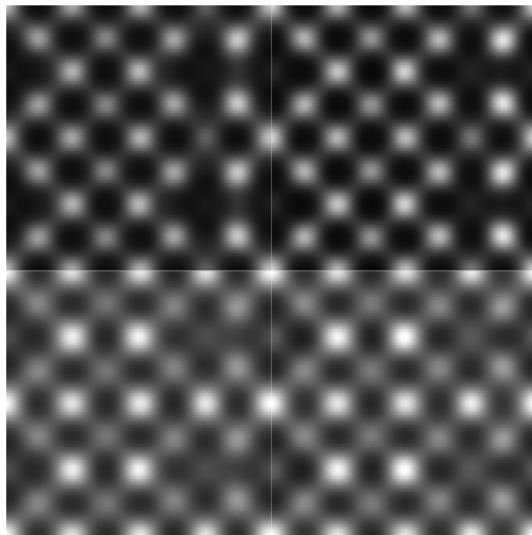


(d) stat1 relaxiert [001]

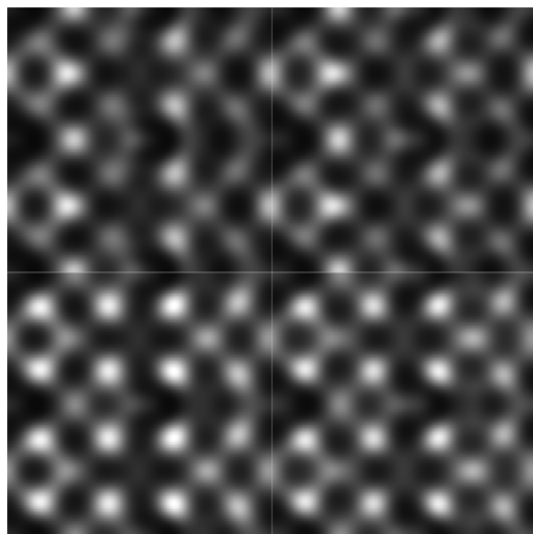
Abb. A.11: HRTEM-Simulationen in anderen Orientierungen



(a) stat2 unrelaxiert [010]



(b) stat2 unrelaxiert [001]



(c) stat2 relaxiert [010]



(d) stat2 relaxiert [001]

Abb. A.12: HRTEM-Simulationen in anderen Orientierungen

B Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jens Kling
Geboren in	Offenbach am Main
Familienstand	ledig

Ausbildung

11/2006	Studienabschluss: Dipl.-Ing. Diplomarbeit im Fachgebiet Strukturforschung bei Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fueß: „In-situ elektronenmikroskopische Untersuchung der Domänenstruktur von $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ unter Polung“
10/2001-11/2006	Studium Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt
06/2000	Abschluss: Abitur
08/1991-06/2000	Gymnasium, Einhardschule Seligenstadt

Berufserfahrung

12/2006-12/2011	wissenschaftlicher Angestellter der Technischen Universität Darmstadt für den Sonderforschungsbereich 595 „Elektrische Ermüdung von Funktionswerkstoffen“, Projekt B3
02/2009-04/2009	Gastwissenschaftler an der Iowa State University (Ames, USA) in der Gruppe von Prof. Xiaoli Tan (Department of Materials Science and Engineering)
09/2005-11/2005	Industriepraktikum bei W. C. Heraeus GmbH Hanau
06/2004-11/2006	studentische Hilfskraft im Fachgebiet Strukturforschung für Probenpräparation und Arbeit am Transmissionselektronenmikroskop



C Veröffentlichungen

Publikationen

L. A. Schmitt, J. Kling, M. Hinterstein, M. Hoelzel, W. Jo, H.-J. Kleebe, H. Fuess, „Structural investigations on lead-free $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based piezoceramics“, *J. Mater. Sci.* **46**, 4368 (2011).

J. Kling, X. Tan, W. Jo, H.-J. Kleebe, H. Fuess, J. Rödel, „*In situ* transmission electron microscopy of electric field-triggered reversible domain formation in Bi-based lead-free piezoceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 2452 (2010).

M. Hinterstein, K. A. Schönau, J. Kling, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „Influence of lanthanum doping on the morphotropic phase boundary of lead zirconate titanate“, *J. Appl. Phys.* **108**, 024110 (2010).

J. Kling, S. Hayn, L. A. Schmitt, M. Gröting, H.-J. Kleebe, K. Albe, „A-site occupancy in the lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3)_{0.94}-(\text{BaTiO}_3)_{0.06}$ piezoceramic: Combining first-principles study and TEM“, *J. Appl. Phys.* **107**, 114113 (2010).

X. Tan, E. Aulbach, W. Jo, T. Granzow, J. Kling, M. Marsilius, H.-J. Kleebe, J. Rödel, „Effect of uniaxial stress on ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics“, *J. Appl. Phys.* **106**, 044107 (2009).

J. Suffner, P. Agoston, J. Kling, H. Hahn, „Chemical vapor synthesis of fluorine-doped SnO_2 (FTO) nanoparticles“, *J. Nanopart. Res.* **12**, 2579 (2009).

L. Silvestroni, D. Sciti, J. Kling, L. Lauterbach, H.-J. Kleebe, „Sintering mechanisms of zirconium and hafnium carbides doped with MoSi_2 “, *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1574 (2009).

L. A. Schmitt, R. Theissmann, J. Kling, H. Kungl, M. J. Hoffmann, H. Fuess, „*In situ* hot-stage transmission electron microscopy of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ “, *Phase Transitions* **81**, 323 (2008).

R. Theissmann, L. A. Schmitt, J. Kling, R. Schierholz, K. A. Schönau, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect“, *J. Appl. Phys.* **102**, 024111 (2007).

Tagungsbeiträge

- Poster** J. Kling, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, W. Jo, J. Rödel, H. Fuess, „TEM heating experiment on lead-free piezoceramics“, *ECM 26 in Darmstadt* (29.09-02.10.2010)
- Vortrag** J. Kling, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, M. Hinterstein, H. Fuess, „Investigations on lead-free ferroelectrics and *in situ* experiments under electrical field“, *IMF-ISAF 2009 in Xi'an, China* (23.-27.08.2009)
- Vortrag** J. Kling, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, M. Hinterstein, H. Fuess, „*In situ* transmission electron microscopy experiments on ferroelectric materials under electrical field“, *ECM 25 in Istanbul, Türkei* (16.-21.08.2009)
- Poster** J. Kling, L. A. Schmitt, H.-J. Kleebe, H. Fuess, „*In situ* transmission electron microscopy on leadzirconate-titanate under electrical field“, *EMC 2008 in Aachen* (01.-05.09.2008)
- Poster** J. Kling, L. A. Schmitt, K. A. Schönau, R. Theissmann, H. Kungl, M. J. Hoffmann, H. Fuess, „*In situ* TEM study of the domain evolution in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ under electric field“, *EMF 2007 in Bled, Slowenien* (03.-07.09.2007)
- Poster** J. Kling, L. A. Schmitt, R. Theissmann, H. Kungl, M. J. Hoffmann, H. Fuess, „*In situ* TEM study of the domain evolution in $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ under electric field“, *ECM 24 in Marrakesch, Marokko* (22.-27.08.2007)
- Vortrag** J. Kling, L. A. Schmitt, R. Theissmann, H. Fueß, H. Kungl, M. J. Hoffmann, „In-situ elektronenmikroskopische Untersuchung der Domänenstruktur von $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ unter Polung“, *DGK 2007 in Bremen* (05.-09.03.2007)